

**Metastabile, reduzierte Tantaldichalkogenide
über Deintercalation
von gemischten Ionen- und Elektronenleitern vom Typ
 $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

RNDr. Veronika Suchá

aus Košice

Marburg an der Lahn

2014

Die experimentellen Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Oktober 2010 bis Februar 2013 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg mit Förderung des DAAD unter der Leitung von Prof. Dr. Bernd Harbrecht durchgeführt.

Hiermit versichere ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe und an keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule in dieser oder ähnlicher Form zu einem Promotionsgesuch oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, der 29.10.2014

Veronika Suchá

Ich danke ganz herzlich,

- meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht, der mich zur Selbständigkeit geführt hat.
- Prof. Dr. Stefanie Dehnen für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- meinen Eltern für die unendliche Liebe und alles, was sie mir gegeben haben, meinem Bruder Tomáš, dem ich als strahlendem wissenschaftlichem und menschlichem Vorbild nachfolgen durfte.
- Robert Grzimek für allerseitige Unterstützung – die herzliche Annahme in den AK 21, die vielen Diskussionen, eine angenehme Arbeitsatmosphäre und kompetente Hilfe in jeder Richtung und Phase meiner Doktorarbeit.
- meinen Kollegen, vor allem Alexandra Schmidt, weil sie immer die passenden Worte, Kaffee und Schokolade bereit hatte. Clemens Pietzonka und Alexander Kudielka danke ich für das Lachen, das den Tag heller macht, Steffen Zörb für die Einführung in das praktische festkörperchemische Arbeiten. Matthias Conrad danke ich für die kompetente Führung und Unterstützung in dem Thema der schichtartigen Tantalsulfide.
- Prof. Dr. Werner Massa für die immerwährende Hilfsbereitschaft und ein jederzeit offenes Ohr.
- Vladovi und Marianke für die vielseitige Unterstützung, die fachliche und persönliche Beratung zu jeder Zeit.
- Rudo, dem Arzt des Körpers und der Seele, Lucia, für jeden mitwachenden Moment, Juraj für den Glaube an mich und allen Dreien für die wunderschöne, nicht ersetzbare und wertvolle Freundschaft.
- Prof. Dr. Hermann-Josef Röhrig für das Lachen und den Tee.
- dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst für die finanzielle Unterstützung im Form eines Forschungsstipendiums für die Promotion in Deutschland. Ohne die Fördermittel des DAAD wäre eine Anfertigung meiner Dissertation nicht möglich gewesen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Bernd Harbrecht
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Einreichungstermin:	29.10.2014
Prüfungstermin:	10.03.2015
Erscheinungort/-jahr:	Philipps-Universität Marburg, 2014
Hochschulkennziffer:	1180

Für meinen Großvater František

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
1 Einleitung.....	1
1.1 Schichtartige Übergangsmetalldichalkogenide	4
1.2 Reduzierte Tantal-Sulfide: $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	4
1.3 Kupfer-Tantal-Sulfide: $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	7
1.4 Polytypenübersicht und Existenzbereich.....	8
1.5 Zielsetzung	10
2 Experimenteller Teil	12
2.1 Präparative Methoden.....	12
2.1.1 Darstellung von $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	15
2.1.2 Deintercalationsreaktionen	15
2.1.3 Deintercalation von Kupfer aus $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	17
2.1.4 Wirt-Gast-Struktur	17
2.1.5 Stufenbildung	19
2.1.6 Temperexperimente	20
2.2 Analytische Methoden.....	21
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)	21
2.2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	24
2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	25
2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)	28
2.2.5 Versetzung und Kristallwachstum	30
2.2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	33
2.2.7 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	34
2.2.8 Differenzthermoanalyse (DTA) und thermogravimetrische Differenzthermoanalyse (TG-DSC)	35
2.2.9 Elektrische Widerstandsmessung.....	37
2.2.10 Infrarotspektroskopie (IR)	38
3 Kupfer-Tantal-Sulfide vom Typ $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	42
3.1 Charakterisierung der Phase 3R- $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	43
3.1.1 Phasenanalyse und Existenzbereich.....	43

3.1.2	Lichtmikroskopische Untersuchungen	48
3.1.3	Strukturermittlung	50
3.1.4	Strukturbeschreibung	54
3.1.5	Transmissionselektronenspektroskopische Untersuchungen	57
3.1.6	Rasterelektronenspektroskopische Untersuchungen	58
3.1.7	Elektrische Widerstandsmessung	59
3.2	Die Phase $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	61
3.2.1	Phasenanalyse und Existenzbereich der Phase $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	61
3.2.2	Darstellung	62
3.2.3	Strukturanalyse aus Einkristalldaten	63
3.2.4	Strukturbeschreibung	65
3.2.5	Strukturermittlung aus Pulverdaten	69
3.2.6	Vergleich der interatomaren Abstände von Einkristall- und Pulverdaten	72
3.2.7	μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)	73
3.2.8	Zusammenfassung	76
3.3	Die Phase $9\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	78
3.3.1	Darstellung des 9R-Polytyps aus der Phase $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	78
3.3.2	Strukturanalyse	78
3.3.3	Strukturbeschreibung	82
4	Reduzierte Tantal-Disulfide vom Typ $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$	88
4.1	Die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$	88
4.1.1	Methoden der Darstellung	88
4.2	Die Phase $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$	90
4.2.1	Darstellungsmethoden	90
4.2.2	Strukturanalyse	91
4.2.3	Differenzthermoanalyse	92
4.2.4	Diskussion	94
4.3	Polytypen der Phase 4H-MX_2	95
4.4	Die Phase $4\text{H}_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$	98
4.4.1	Darstellung	98
4.4.2	Strukturermittlung aus Pulverdaten	98
4.4.3	Strukturbeschreibung	100
4.4.4	Verlauf der Deintercalation	103

4.5	Charakterisierung der Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$	105
4.5.1	Darstellung	105
4.5.2	Strukturermittlung aus Pulverdaten	105
4.5.3	Strukturbeschreibung	107
4.5.4	Infrarotspektroskopie (IR)	110
4.5.5	Temperexperimente	115
4.5.6	Diskussion.....	117
4.6	Deintercalation der Phase $3R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$: die Phase $6R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$	119
4.6.1	Darstellung	119
4.6.2	Analyse des Deintercalationsprozesses und der Deintercalationsprodukte.....	119
4.6.3	Strukturbeschreibung	122
4.6.4	Diskussion.....	124
	Zusammenfassung	127

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CDW	Charge density wave (Ladungsdichtewelle)
CVT	chemical vapor transport (chemische Transportreaktion)
d. h.	das heißt
DSC	Differentialkalorimetrie
DTA	Differenzialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektrometrie
GP	Gitterparameter
IR; R	Infrarotspektroskopie; Ramanspektroskopie
LF	Leitfähigkeitsmessung
R	konventionelle R- Wert
R_B	Bragg-R-Wert
R_p	gewogene Profil-R-Wert
R_w	gewogene R- Wert
REM	Rastelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Raumgruppe
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
s.o.f.	site occupancy factor (Besetzungsfaktor)
tap	trigonal-antiprismatisch
tp	trigonal-prismatisch
tpyr	trigonal-pyramidal
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMDC	Transition metal dichalcogenide (Übergangsmetalldichalkogenide)
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
vdW	van-der-Waals Wechselwirkung
Z	Formeleinheiten

1 Einleitung

Übergangsmetallchalkogenide vom Typ MX_2 zeigen eine Vielfalt struktureller und chemischer Eigenschaften.

So zählt Eisendisulfid in Form des Minerals Pyrit zu den natürlich vorkommenden Halbleitern und gehört damit zu den technologisch bedeutsamen Mineralien. Molybdädisulfid, im Gegensatz zu FeS_2 schichtartig aufgebaut, ist einer der technisch bedeutsamsten Trocken-Schmierstoffe und wird ebenso wie auch TiS_2 den Halbleitern zugeordnet.

Schichtartige Dichalkogenide der frühen Übergangsmetalle der Gruppen 4-6 stellen seit Jahrzehnten nicht nur aus physikalischer sondern auch aus struktureller Sicht interessante Systeme dar. Das Grundmotiv stellen gestapelte Übergangsmetallchalkogenid-Schichten dar. In den Schichten liegen Bindungen mit kovalentem Charakter vor, zwischen den Schichten wirken dagegen in der Regel oft nur schwache elektrostatische oder van-der-Waals-Kräfte [1, 2]. Aufgrund der schichtartigen Struktur neigen diese Verbindungen zur Anisotropie. Besonders zeigt sich das in elektronischen Eigenschaften wie dem Widerstandsverhalten oder in ausgeprägten anisotropen supraleitenden Eigenschaften. Gleichzeitiges Auftreten intrinsischer Supraleitung bei simultaner Ausbildung einer Ladungsdichtewelle sorgte für große Aufmerksamkeit [7, 3]. Auch andere Eigenschaften zeigen sich aufgrund des schichtförmigen Aufbaus der MX_2 -Verbindungen deutlich, wie z.B. eine blätterige Spaltbarkeit bzw. Verschiebbarkeit entlang der Schichtebenen, eine Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex oder der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge [4]. Strukturell interessant ist eine mögliche ausgeprägte Polytypie bezüglich der Variation der Stapelabfolge von Schichten entlang einer Raumrichtung.

Die Grundstruktur der schichtartigen Übergangsmetallchalkogenide besteht aus MX_2 -Schichten. In diesen Doppelschichten sind frühe Übergangsmetallatome M der Gruppe 4-6 trigonal prismatisch (AbA BaB) oder trigonal antiprismatisch (AbC BaC) von X-Atomen umgeben. Bei den Übergangsmetallchalkogeniden der Gruppe 4 wird die trigonal antiprismatische Chalkogenen-Koordination am Metallatom bevorzugt [5, 6]. Die Metallatome der Gruppe 6 sind in der Regel trigonal prismatisch koordiniert. Bei den M-Atomen der Gruppe 5 sind beide Koordinationsvarianten möglich.

In die Zwischenbereiche der MX_2 -Schichten können aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen andere Atome oder Moleküle intercaliert werden, was formal zu einer Reduktion von MX_2 führt.

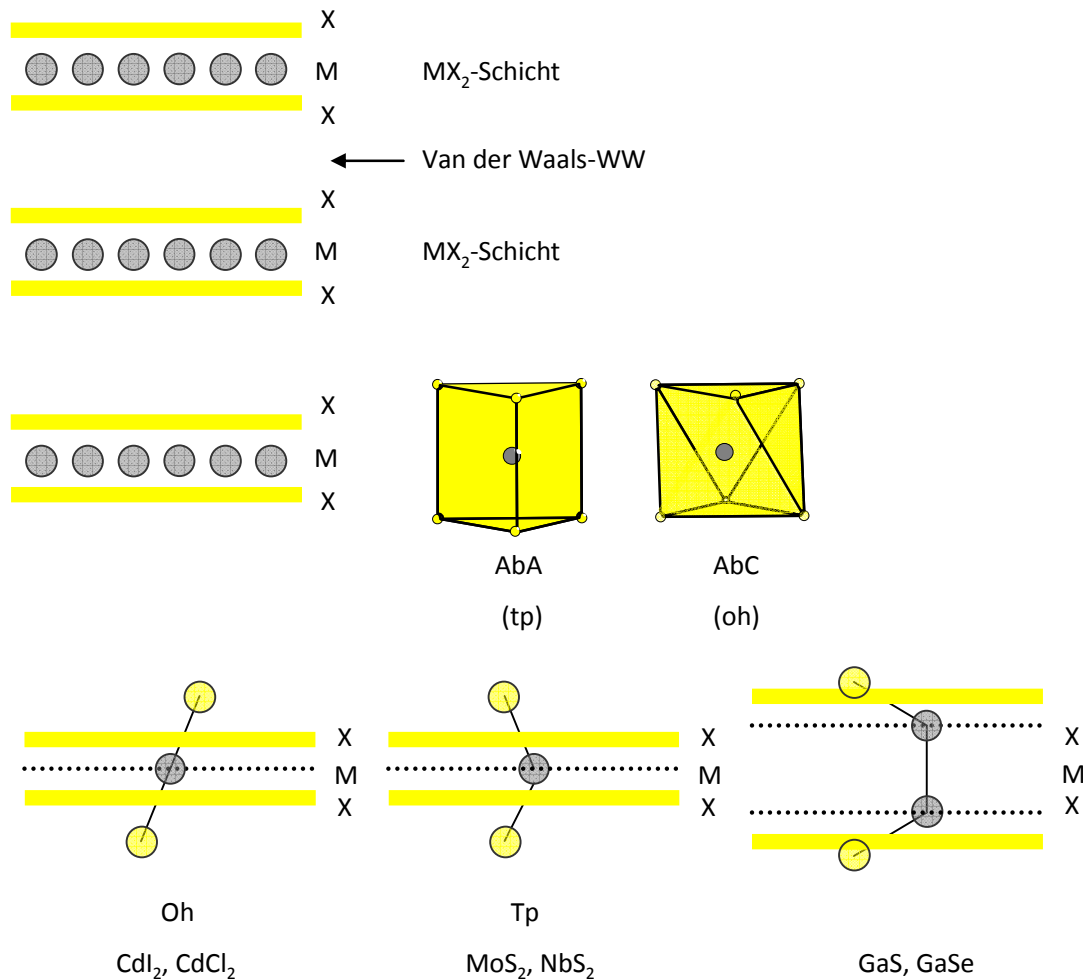


Abbildung 1: Aufbau der Schichtstrukturen MX_2

In Tabelle 1 sind alle bislang bekannten schichtartigen Übergangsmetalldichalkogenide der Gruppen 4-7 aufgelistet. Die nicht schichtartig aufgebauten Übergangsmetalldichalkogenide der Gruppe 8 sind ebenfalls aufgeführt, um den Vergleich und Kontrast in Struktur und Eigenschaften zu zeigen.

Tabelle 1: Strukturtypen und Eigenschaften von Übergangsmetalldichalkogeniden [7]

Kristallographischer Typ					
<div><div></div><div>X₂</div></div> <div>M</div>		- S ₂	- Se ₂	- Te ₂	Elektrische Eigenschaften
Gr. 4 d ²	Ti	S-Oh	S-Oh	S-Oh	Diamagnetische Halbleiter, ρ ≥ 1 Ω·cm, E _g ~ 0.2-2.0 eV Ti – wie alle Metalle der 1. Serie, ergibt nichtstöchiometrische Produkte.
	Zr	S-Oh	S-Oh	S-Oh	
	Hf	S-Oh	S-Oh	(S-Oh)	
Gr. 5 d ³	V	(S-Oh)	S-Oh	S-Oh _{dist}	Nichtverzernte Verbindungen-Metalle mit schmalen LF-Band, ρ ~ 10 ⁻⁴ Ω·cm, Pauli-Paramagnete →Band antiferromagnetisch; Supraleiter, mit Absorption in IR. Andere diamagnetische Halbmetalle. Oh-TaS ₂ /Se ₂ eventuell Halbleitern.
	Nb	S-Tp	S-Tp	S-Oh _{dist}	
	Ta	S { Tp { (dist)Oh	S { Tp { (dist)Oh	S-Oh _{dist}	
Gr. 6 d ⁴	Cr	-	-	-	a.) Die unverzernten Verbindungen sind diamagnetische Halbleiter, ρ ≥ 1 Ω·cm, E _g ^{opt} ≥ 1.5 eV, E _g th ~ 0.15 eV. b.) Die verzernten Oh-Strukturen sind Halbmetalle, ρ ~ 10 ⁻³ Ω·cm, diamag- netisch mit niedrigen Seebeck- Koeffizienten.
	Mo	S-Tp	S-Tp	S { Tp { Oh _{dist}	
	W	S-Tp	S-Tp	S-Oh _{dist}	
Gr. 7 d ⁵	Mn	Pyrite			a.) Mn-Verbindungen quasi-ionische antiferromagnetische Halbleitern. b.) TcS ₂ möglicherweise auch eine Pyrit-Form. c.) ReS ₂ und ReSe ₂ sind kleine Lü- cken-Halbleiter, diamagnetisch und ohne Absorption.
	Tc	S-Oh _{dist}	S-Oh _{dist}	S-dist	
	Re	S-Oh _{dist}	S-Oh _{dist}	S-dist	
Gr. 8 d ⁶	Fe	Pyrit	Markasit		Nichtmagnetische Halbleiter
	Ru	Pyrit			
	Os	Pyrit			
Gr. 9 d ⁷	Co	Pyrite	Pyrit/Markasit	Markasit/S-Oh	Pyrit, Markasit und Schichtstruktur- Typ metallisch. CoS ₂ ferromagnetisch. β-RhSe ₂ und RhTe ₂ Supraleiter. IrSe ₂ -Typ halbleitend.
	Rh	(Pyrite)	IrSe ₂ /Pyrit	Pyrit/S-Oh	
	Ir	IrSe ₂	IrSe ₂	S-Oh	
Gr. 10 d ⁸	Ni	Pyrit		S-Oh	a.)Telluride, metallische Pauli- Paramagnete, ρ ~ 10 ⁻⁵ Ω·cm. b.)PdTe ₂ -Supraleiter. PdS ₂ /Se ₂ → halbleitend. E _g ~ 0.4 eV, ρ ~ 1 Ω·cm, diamagnetisch PtS ₂ /Se ₂ → große Seebeck- Koeffizienten.
	Pd	Schichtstruktur		S-Oh	
	Pt	S-Oh	S-Oh	S-Oh	

S-Oh: Schichtstruktur-oktaedrische Koordination

S-Tp: Schichtstruktur-trigonal prismatische Koordination

S-dist: Schichtstruktur-verzerrte Koordination

1.1 Schichtartige Übergangsmetall dichalkogenide

Die Forschung auf dem Gebiet der schichtartigen Übergangsmetall dichalkogenide erlebte mit der Entdeckung der Intercalationsprozesse eine Renaissance. Durch Intercalationsversuche wurde neues Kapitel der Forschung eröffnet. Durch die Möglichkeit der Intercalation von Gast-Ionen und Verbindungen in die Struktur einer Wirts-Verbindung war damit eine Vielzahl neuer, nicht-stöchiometrischer Verbindungen zugänglich, die sich in Ihren Eigenschaften teilweise erheblich von denen der Wirts-Struktur unterscheiden. Die gezielte Optimierung der Eigenschaften dieser neuen Verbindungen stellt seitdem ein breites Forschungsfeld dar [8]. Es ist ferner möglich, über Intercalation und anschließende Deintercalation die Struktur des Wirtsgitters gezielt zu verändern, was zu Verbindungen führen kann, die über direkte Synthesen nicht realisierbar sind.

1.2 Reduzierte Tantal-Sulfide: $Ta_{1+x}S_2$

Die Historie der Forschung an Tantaldisulfiden reicht in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück. G. Hägg und N. Schönberg berichteten 1954 über die Herstellung neuer Polytypen von Tantaldisulfide [9]. F. Jellinek gelang 1962 die Herstellung von weiteren Tantaldisulfiden und reduzierten Tantaldisulfiden des Typs $Ta_{1+x}S_2$ mit ein, zwei, drei und sechs Doppelschichten pro Elementarzelle [10]. Durch Variation von Zusammensetzung, Reaktionsdauer und Temperatur konnten seitdem verschiedene weitere polymorphe Formen direkt aus den Elementen hergestellt werden (Tabelle 3).

Die Tantaldisulfide vom Typ $Ta_{1+x}S_2$ kommen in verschiedenen polytypen Modifikationen vor. Die Klassifizierung unterschiedlicher Polytypen folgt der Nomenklatur von *Ramsdell* [11] und ist einer Zahl und einem Buchstaben aufgebaut. Die Zahl gibt im Fall der Übergangsmetall dichalkogenide die Anzahl der TaS_2 -Schichten in der Elementarzelle (1, 2, 3, 4, 6, 9, usw.) an, der Buchstabe entspricht dem Kristallsystem (T: trigonal, R: rhomboedrisch, H: hexagonal). Die detaillierte Beschreibung der Stapelfolge der Atome in der Struktur bedient sich einer erweiterten *ABC*-Notation. Angelehnt an dichteste Kugelpackungen erfolgt die Benennung der relativen Lage der Atome zueinander

entlang einer Raumrichtung. Die Großbuchstaben **A**, **B**, **C** markieren hier die Lage der Chalkogen-Atome X, die Kleinbuchstaben **a**, **b**, **c** die Lage der Übergangsmetallatome M. Buchstaben in Klammern [**a**], [**b**], [**c**] kennzeichnen die Lage der Atome in den statistisch teilbesetzten Schichten.

Die verschiedenen Polytypen unterscheiden sich in der Koordination des Metallatoms und in der Stapelabfolge der Doppelschichten [12]. Abbildung 2 zeigt verschiedene Polytypen von reduzierten (4H, 3R, 2T) und nichtreduzierten (6R, 1T) Tantaldisulfide vom Typ $Ta_{1+x}S_2$ / TaS_2 . Die Großbuchstaben markieren die Lage X (Chalkogen-Atome), die Kleinbuchstaben die Lage der Übergangsmetallatome M und Symbol \square bedeutet nicht besetzte Zwischenschichtbereich. Buchstaben in Klammern kennzeichnen die Lage der Atome in den statistisch teilbesetzten Schichten.

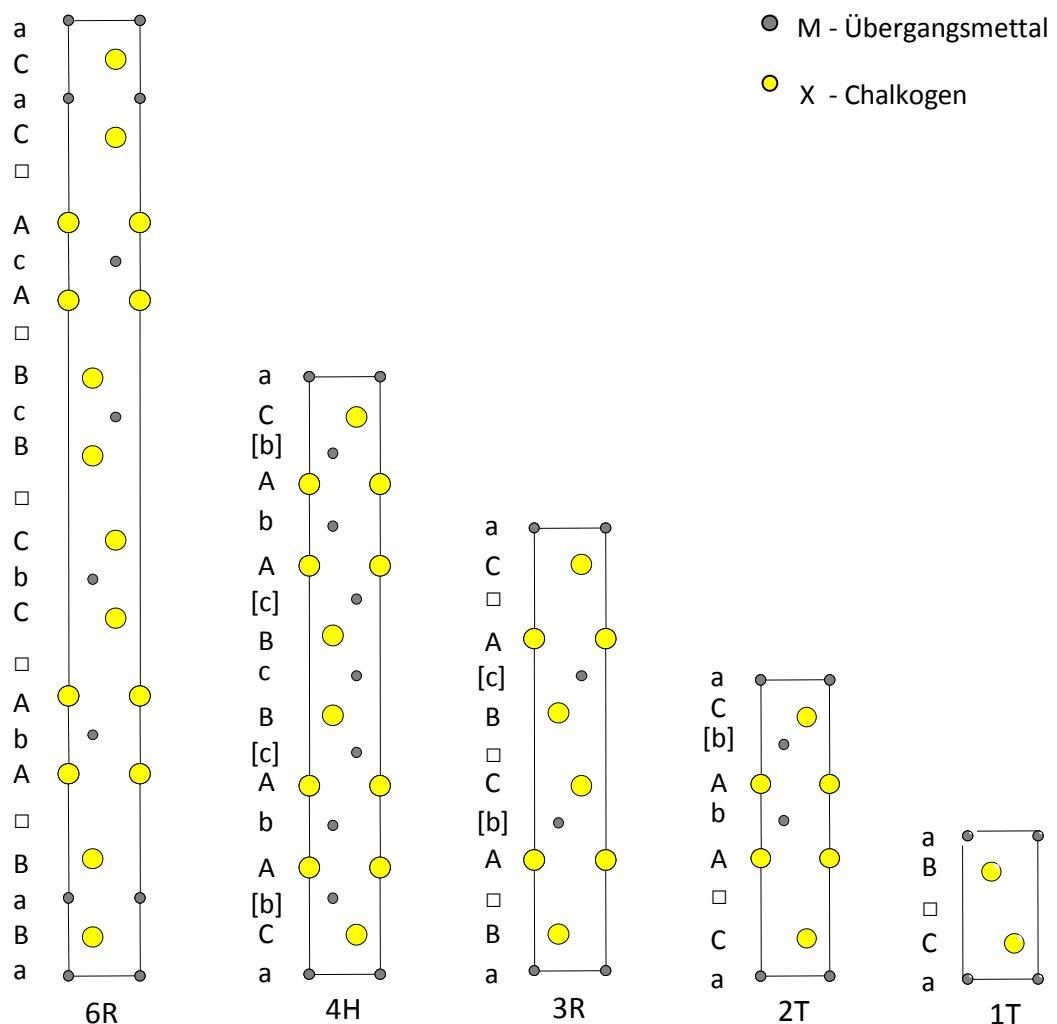


Abbildung 2: Projektion der verschiedenen Polytypen aus der $[010]$ Richtung.

Manche Tantaldisulfide und reduzierte Tantaldisulfide sind durch Festkörpersynthese direkt aus den Elementen zugänglich, wie z.B. 2H-TaS₂, 2H-Ta_{1+x}S₂, 3R-TaS₂,

3R-Ta_{1+x}S₂, usw. Anderen Polytypen wie 4H-Ta_{1+x}S₂ oder 6H-Ta_{1+x}S₂ sind nicht direkt aus den Elementen herstellbar. Diese Spezies sind z.B. durch oxidative Deintercalation oder thermische Nachbehandlung ternärer Prekursoren vom Typ Cu_yTa_{1+x}S₂ zugänglich. Zu den wichtigsten physikalischen Eigenschaften dieser Strukturtypen, die in den letzten Jahrzehnten intensiv studiert und untersucht werden, gehören die Supraleitung und Ladungsdichtewellen. Diese beiden Eigenschaften stehen in schichtartigen Übergangsmetallchalkogeniden bei tiefen Temperaturen in Konkurrenz zueinander [13]. Bei diesen Phänomenen können sich die Elektronen unterhalb einer kritischen Temperatur als Ladungsdichtewelle (CDW = charge density wave) durch das Gitter bewegen. [14]. Einige niederdimensionale Verbindungen werden beim Abkühlen zu CDW-Leitern. In diesem Fall findet man für die Ladungsdichte langwellige Modulationen, welches eine Strukturänderung nach sich zieht. Dabei kann die Translationsperiode der modulierten Struktur kommensurabel oder inkommensurabel mit der des Ausgangsgitters sein.

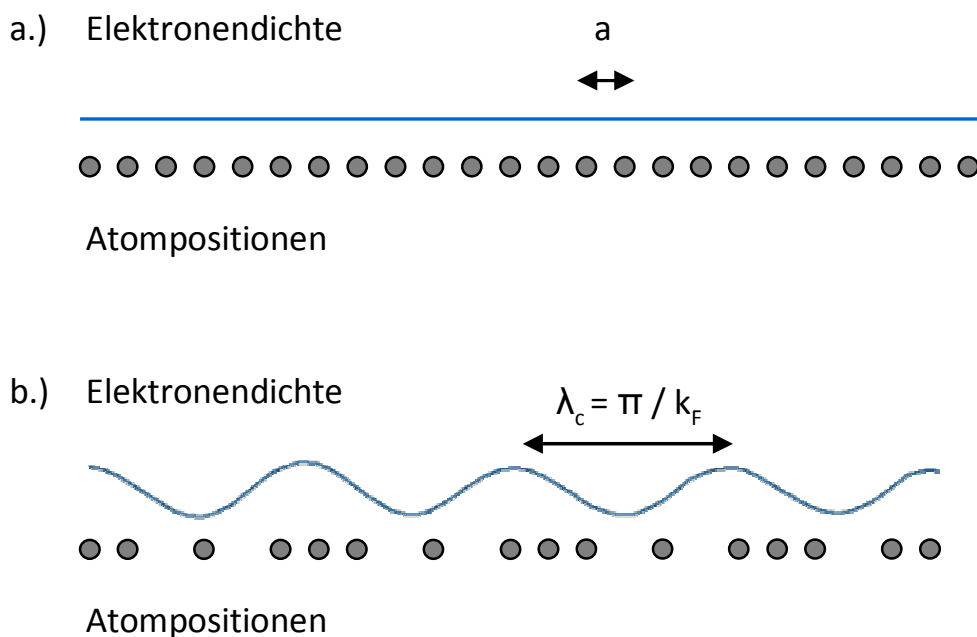


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Dichte der Leitungselektronen im 1D-Gitter, (a) im Normalzustand und (b) im CDW-Zustand.

Legt man an einen Kristall, in dem eine Ladungsdichtewelle vorhanden ist, eine schwache Gleichspannung an, so geschieht erst einmal nichts: die Elektronen „haften“ gewissermaßen an ihren Positionen. Die entsprechenden Verbindungen besitzen Dielektrizitätskonstanten, die um Größenordnungen höher sind als die von Halbleitern. Genau dies

wird von Verbindungen gefordert, die in Transistoren verwendet werden: sie müssen große Ladungsmengen speichern können. Oberhalb einer Schwellenspannung aber setzen sich die Elektronen geschlossen – man spricht dann von einer gleitenden („sliding“) Ladungsdichtewelle – in Bewegung, und es fließt ein starker Strom, der nicht mehr – wie nach dem Ohm’schen Gesetz – der angelegten Spannung proportional, sondern viel stärker ist.

Die Schichtverbindung TaS_2 besitzt ähnliche Eigenschaften. Innerhalb der Schichten existiert 2D-Leitfähigkeit, die Nichtmetallatome dienen als polarisierbares Medium und Isolatorschicht [15].

Die am häufigsten untersuchten Polytype sind 1T- und 2H- TaS_2 . Der Polytyp 1T ist ein Supraleiter, der bei Dotierung mit Lithium Supraleitung bis zu 4.5 K aufweist [16]. Vergleichbare Eigenschaften weisen auch die Polytype 2H, 3R, 4H und 6H auf [17].

1.3 Kupfer-Tantal-Sulfide: $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Es wird versucht, durch topotaktische Reaktion mit einer dritten Komponente die Struktur und Eigenschaft dieser Klasse von Verbindungen gezielt zu verändern [18]. Die ternären Phasen $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ unterscheiden sich von den binären Verbindungen $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ dadurch, dass zusätzliche Cu-Atome vorzugsweise die noch leeren Zwischenschichtbereiche besetzen. Die Zwischenschichtbereiche der TaS_2 -Teilstruktur sind mit Cu- oder zusätzlichen Ta-Atomen statistisch besetzt.

Die ternären Ausgangsverbindungen sind im Fall der Kupfertantalsulfide nachweislich durch direkte Umsetzung aus den Elementen zugänglich.

Die ternären Phasen $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ dienen einerseits als Prekursoren für die Herstellung der neuartiger Verbindungen $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$, die nicht über direkte Syntheserouten aus den Elementen zugänglich sind. Andererseits stellen die ternären Phasen selber eine Gruppe von zahlreichen Verbindungen dar, welche durch gezielte Dotierung eine große Vielfalt unterschiedlicher Eigenschaften aufweisen.

Als Beispiel ist der undotierte Polytyp 2H- $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ dargestellt, der einen Übergang in den Ladungsdichtewellenzustand bei 70 K und Supraleitung unterhalb von 0.8 K zeigt [19]. Durch Intercalation anderer Spezies ändert sich zum Beispiel die Sprungtemperatur für Supraleitung. Durch Intercalation von Na-Ionen in die Struktur von 2H- TaS_2

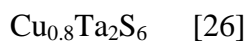
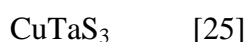
steigt diese auf 4.4 K [20], bei der Intercalation von Fe ist $T_c \sim 3.5$ K [21], im Fall von organischen Molekülen ist $T_c \sim 2-3$ K [22].

Ein aktuelles Beispiel für die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften ist die Phase $6R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ($y = 0.23$, $x = 0.06$). Lautet Ali et al. wird das Entstehen einer Superstruktur beobachtet, welche durch lokale Unterschiede in der Konzentration der Zwischenschichtatome erklärt wird [23].

1.4 Polytypenübersicht und Existenzbereich

Die bekannten Kupfertantalsulfide kann man aus strukturellen Aspekten in zwei Gruppen teilen:

- Cu-Ta-S-Verbindung mit dreidimensionalen Raumnetzstrukturen



- Cu-Ta-S-Verbindungen mit schichtartigem Charakter

Diese Kupfertantalsulfide sind schichtartig aufgebaut. Die Struktur besteht aus TaS_2 -Doppelschichten, in denen die Ta-Atome trigonal prismatisch vom Schwefel koordiniert sind. Die jeweiligen Polytypen unterscheiden sich in der Stapelfolge der TaS_2 -Doppelschichten.

Eine Übersicht der Polytypen von Cu_yTaS_2 und $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist in Tabelle 2 zu sehen.

**Tabelle 2: Übersicht über die ternären Polytypen von Cu_yTaS_2 und $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$
(mit Zusammensetzung, Raumgruppe und Gitterparametern)**

Polytyp	n_{Cu}	n_{Ta}	RG	a/pm	c/pm	Lit.
1T	0.01	1	$P\bar{3}m$	336.54(5)	589.81(8)	[28]
2H (NbS ₂ -Typ)	0.10-0.20	1	$P6_3/mmc$	331.62(7)	1214.3(3)	[28]
6R	0.21-0.24	1	$R\bar{3}m$	332.15(4)	3755.7(8)	[28]
2H (MoS ₂ -Typ)	0.28-0.67	1	$P6_3/mmc$	334	1314	[29]
2T	0.11	1.08	$P3m1$	331.9(1)	1230.8(6)	[28]
4H	0.19-0.30	1.08-1.10	$P6_3mc$	331.74(3)	2488.5(5)	[28]
6H	0.14-0.20	1.10-1.15	$P6_3/mmc$	331.83(7)	3687.8(8)	[28]
6R	0.14-0.35	1.18-1.20	$R\bar{3}m$	329.78(8)	3834.3(9)	[30]
9R	0.16	0.04	$R3m$	331.90(4)	5513.12(7)	[28]

In der Tabelle 3 sind die bislang realisierten Tantaldisulfide vom Typ TaS₂ und reduzierte Tantaldisulfide vom Typ Ta_{1+x}S₂ aufgelistet.

**Tabelle 3: Übersicht über die Polytypen binärer Tantaldisulfide Ta_{1+x}S₂
(mit Zusammensetzung, Raumgruppe und Gitterparametern)**

Polytyp	n_{Ta}	RG	a/pm	c/pm	Lit.
1T	1	$P\bar{3}m$	336.5(2)	585.3(2)	[31]
2H	1	$P6_3/mmc$	331.4(1)	1209.7(1)	[32]
3R	1	$R3m$	332	1790	[10]
4H	1	$P6_3/mmc$	333.2	2362	[33]
6R	1	$R3m$	333.5	3585	[10]
2T	1.08	$P3m1$	331.6(3)	1202.5(5)	[28]
2T	1.2	$P3m1$	331.61(2)	1222.43(7)	[34]
2H	1.2-1.34	$P6_3/mmc$	329.5	1245	[10]
3R	1.15	$R3m$	332.0(1)	1792(1)	[34]
4H	1.10	$P6_3mc$	332.15(6)	2394.04(8)	[28]
6H	1.15	$P6_3/mmc$	331.69(1)	3571.4(3)	[28]
6R	1.2	$R\bar{3}m$	331.5	3620	[10]

Alle nicht reduzierte Polytypen sind durch klassische Festkörpersynthese direkt aus den Elementen bei unterschiedlicher Temperatur zugänglich.

Manche reduzierte Polytypen (zB. 2H-Ta_{1+x}S₂ oder 3R-Ta_{1+x}S₂) sind ebenfalls auf diesem Weg herstellbar. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von reduzierten Ta_{1+x}S₂-Phasen ist die Deintercalation von Gastionen aus ternären Ausgangsverbindungen des Typs Cu_yTa_{1+x}S₂.

1.5 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit folgt den Ergebnissen jahrelanger Forschung der Arbeitsgruppe von Prof. Harbrecht dem Gebiet der Übergangsmetallchalkogenide. Basierend auf den Ergebnissen der Dissertation von K. Bohnen wurden Teilziele dieser Arbeit vorgeschlagen.

Ein Ziel der Arbeit war es, schichtartige reduzierte Kupfertantaldisulfide zu untersuchen und über gezielte Variation der Synthesebedingungen Struktur und letztlich auch die Eigenschaften der entstehenden ternären Verbindungen zu beeinflussen. Hergestellte und charakterisierte ternäre Systeme fungieren als Prekursoren zur Herstellung binärer reduzierter Tantaldisulfide. Auf diesem Weg ist der Zugang zu bisher unbekannten Verbindungen möglich, die nicht auf einem direktem Reaktionspfad über die Synthese aus den Elementen zugänglich sind.

Es wurden folgende Teilaspekte als Ziele der Arbeit formuliert:

- **Überprüfung von Existenzbereich und Phasengrenzen ausgesuchter Polytype**

Die Überprüfung der Existenzbereiche und Untersuchung anliegender Gebiete bekannter Phasen ist ein gegebenes Teilziel dieser Arbeit.

- **Variation der Synthesebedingungen zu bekannten ternären Phasen Cu_y-Ta_{1+x}S₂ und Suche nach möglichen neuen Phasen**

Ziel war es, ternäre Kupfertantalchalkogenide in einem Temperaturbereich von 1123 K bis 1473 K zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Konkurrenz in Bezug auf die Stabilität der einzelnen Modifikationen zueinander, relativ schmale Homogenitätsbereiche und der Koexistenz verschiedener Phasen sind charakteristische Phänomene dieser Phasen. Ziel war es, Synthesebedingungen zu su-

chen, bei denen ternäre Prekursoren möglichst phasenrein mit definierter Schichtabfolge und Zusammensetzung hergestellt werden können. Diese vollständig charakterisierten Vorstufen können so als Ausgangsstoffe für die Deintercalation zu binären Verbindungen verwendet werden.

- **Deintercalation der ternären Prekursoren**

Es handelt sich um einen Prozess, bei dem zusätzliche Kupferatome aus den ternären Prekursoren entfernt werden, was zur Bildung von binären, reduzierten Tantaldisulfiden führt. Die Beobachtung des Verlaufs der Reaktion ermöglicht Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Kinetik der Deintercalation.

- **Untersuchung der thermischen Stabilität**

Schichtstrukturen sind Systeme, in denen eine Phasenumwandlung durch thermische Nachbehandlung möglich ist. Handelt es sich um thermodynamisch stabile Verbindungen, reagieren diese auf Tempern negativ. Sind die temporär gebildeten Phasen metastabil, wandeln sie sich bei Tempern in eine stabilere Modifikation um.

Temperexperimente und kalorimetrische Methoden können Auskunft über die thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen geben und bieten darüber hinaus die Möglichkeit, bislang unbekannte Polytypen herzustellen.

Die einleitenden Kapitel der Arbeit befassen sich mit einem Überblick über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der ternären Verbindungen Cu_yTaS_2 und $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und binären Phasen der Zusammensetzung TaS_2 und $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$, sowie einer Übersicht über bisher bekannte Phasen und mögliche Polytype. Das folgende Kapitel erläutert kurz das Instrumentarium der präparativen und analytischen Methoden, welches für die Herstellung und Charakterisierung der Phasen verwendet wurde.

Der Schwerpunkt der Arbeit ist in zwei große Kapitel gegliedert – getrennt nach ternären Phasen und binären Phasen. Die Gliederung der entsprechenden Unterkapitel erfolgt nach aufsteigender struktureller Komplexität der Phasen.

Die den entsprechenden Kapiteln zugehörigen, erarbeiteten Ergebnisse werden am Ende der Unterkapitel erläutert.

2 Experimenteller Teil

2.1 Präparative Methoden

Unter dem Begriff chemische Transportreaktion (engl. chemical vapor transport, CVT) fasst man Reaktionen zusammen, die ein gemeinsames Merkmal aufweisen: Ein Feststoff wird in Gegenwart eines gasförmigen Reaktionspartners, des Transportmittels, verflüchtigt und scheidet sich an anderer Stelle meist in Form gut ausgebildeter Kristalle wieder ab. Voraussetzung für die Abscheidung ist, dass am Ort der Kristallisation aus der Gasphase andere äußere Bedingungen herrschen, in der Regel eine andere Temperatur, als am Ort der Verflüchtigung. Häufig ist der chemische Transport auch mit einem Reinigungseffekt verbunden. Insbesondere die Herstellung von Einkristallen ist von besonderem Wert, denn sie ermöglicht z. B. die Bestimmung der Kristallstruktur mit Hilfe von Röntgenbeugungsverfahren.

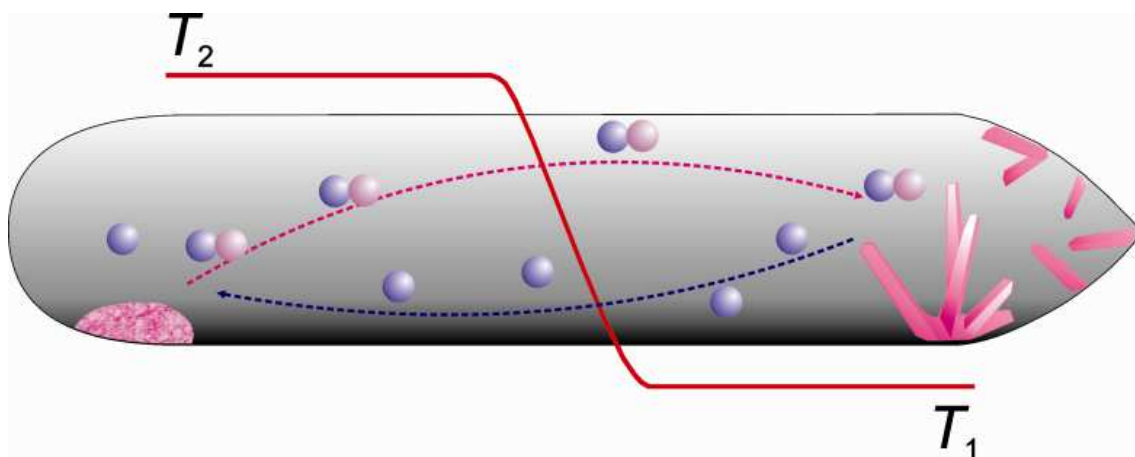


Abbildung 4: Schema von CVT-Experiment für Festkörperkristallization im Temperaturgradient [35]

Die ersten Naturwissenschaftler, die gezielt Transportreaktionen im Labor durchführten, waren Eduard Anton van Arkel und Jan Hendrik de Boer in der Zeit um 1925. Motivation für ihre Arbeiten war das zur damaligen Zeit große Interesse an Verfahren zur Reindarstellung von Metallen wie z. B. Titan.

Gedanklich lässt sich eine Transportreaktion in drei Schritte zerlegen: Die Hinreaktion am Quellenbodenkörper, die Gasbewegung und die Rückreaktion unter Bildung des Senkenbodenkörpers. Der in der Regel langsamste Teilschritt ist die Gasbewegung, sie bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Bei Gesamtdrücken in der Ampulle um 1 bar erfolgt sie im Wesentlichen durch Diffusion und ist damit durch die Diffusi-

onsgesetze beschreibbar. Aus dem zweiten Fick'schen Gesetz lässt sich eine Beziehung herleiten [36], die die Stoffmenge des transportierten Bodenkörpers beschreibt:

$$n_A = \frac{i}{j} \frac{\Delta p}{\Sigma p} \frac{T^{0.8} q t}{s} 1.8 \times 10^{-4}$$

dabei ist n_A die Stoffmenge des transportierten Bodenkörpers, i, j = stöchiometrische Faktoren der allgemeinen Transportgleichung $iA(\text{fest}) + k B(\text{Gas}) = jC(\text{Gas})$, Δp = Partialdruckdifferenz von C zwischen den beiden Temperaturen T_1 und T_2 , Σp = mittlerer Gesamtdruck in der Transportampulle/bar, q = Ampullen Querschnitt/cm², s = Länge des Diffusionsweges/cm, T = mittlere Temperatur/K und t = Transportdauer/h.

Qualitativ ist die Gleichung leicht verständlich: Die Transportrate (= Stoffmenge/Zeit) ist proportional zum Partialdruckgefälle (Konzentrationsgefälle) des bei der Transportreaktion gebildeten gasförmigen Produktes C: In einer Gasmischung aus mehreren Gasen trachten alle Komponenten danach, an jedem Ort des Reaktionsgefäßes die gleiche Konzentration (Partialdruck) einzunehmen [37].

Findet beim gewünschten Transportprozess eine exotherme Reaktion statt, ist die Bildung des Produkts in die heißere Zone des Reaktionsgefäßes zu beobachten. Bei einer endothermen Reaktion bildet sich das Produkt in der kühleren Zone [38].

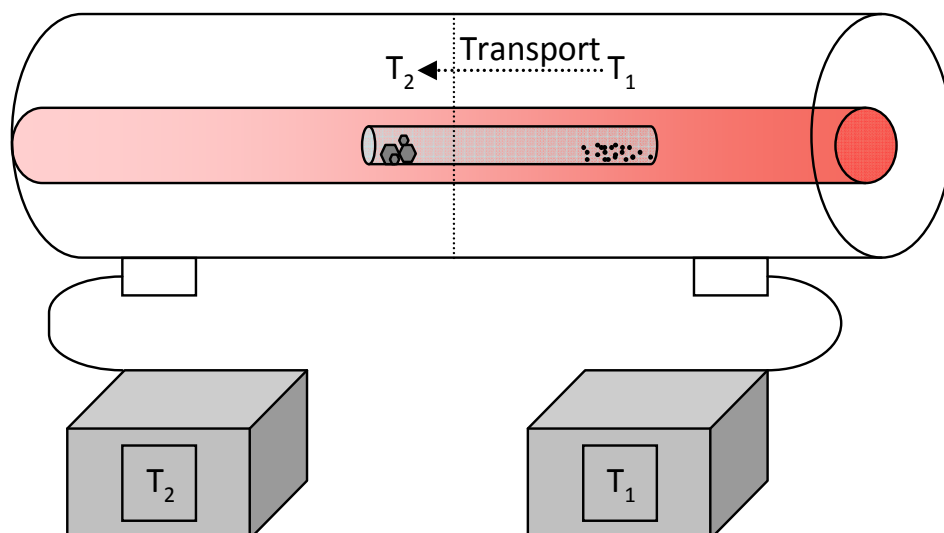


Abbildung 5: Einfache schematische Darstellung der Versuchsanordnung bei chemische Transportreaktion mit endothermen Ablauf der Synthese

Beim chemischen Transport ist die Reaktion von vielen Parametern abhängig. Eine wichtige Rolle spielen zum Beispiel neben der Stöchiometrie des Eduktgemisches und der Wahl eines geeigneten Transportmittels die Temperatur bzw. der Temperaturgradient, Reaktionszeit, Stabilität der intermediären Produkte oder möglicher Nebenprodukte. In der Regel sind z.B. die Oxide stabiler als die entsprechenden Sulfide der Metalle, was bei Gegenwart von H_2O oder O_2 im Reaktionsgefäß zur Konkurrenzreaktion führen kann. Ein weitere Schwierigkeit der Methode ist, dass die Transportmittel mit den Edukten reagieren können (in der Fall von $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ die Entstehung von z.B. CuI , Cu_2S , Ta_2O_5) und die vorgegebene Zusammensetzung verändert.

Die präparativ und strukturell interessanten metastabilen Verbindungen und polymorphen Modifikationen stellen eine Gruppe von Festkörperverbindungen dar, die bei Transportreaktionen zusätzliche spezielle Bedingungen benötigt.

Die Herstellung nichtstöchiometrisch zusammengesetzter Metallchalkogenide durch chemischen Transport ist in einem komplexen System mit enger Phasenabfolge im allgemeinen nur dann vollständig reproduzierbar, wenn die Thermodynamik von Reaktionen der Nachbarphasen bekannt ist. Bereits geringe Änderungen der Reaktionsbedingungen (Temperaturgradient, Transportmittelzusatz, Ampullenvolumen) können zur Separation heterogener Bodenkörper oder zu anderen Phasen des Systems führen. Durch Vorgabe geeigneter heterogener Quellenbodenkörper und durch Festlegung der freien Variablen des Transportsystems gelingt es jedoch, stationäre Transportzustände einzustellen, die ein kontinuierliches Kristallwachstum der gewünschten Phase ermöglichen [38]. Festkörperverbindungen von Phasen mit Homogenitätsgebieten zeigen besonders eindrucksvoll, wie die Zusammensetzung der abgeschiedenen Phase vom Aufbau des Bodenkörpers im Quellenraum abhängt, der seinerseits auf die An- und Abreicherung von Elementen durch den Transportvorgang reagiert [39]. So dürfen zum Beispiel Anreicherungs- und Abreicherungsprozesse bei der Bildung von einkristallinem Material aus mikrokristallinem Ausgangsmaterial nicht vernachlässigt werden.

2.1.1 Darstellung von $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Die Darstellung der Kupfertantaldisulfide wurde durch Methode des chemischen Transports mit Iod als Transportmittel ($1\text{--}5\text{ mg/cm}^3$) in Quarzglasampullen aus einem Gemenge der Elemente realisiert. Die Elemente wurden auf einer Analysewaage (*Mettler, AT261 Delta Range*, Messgenauigkeit $0,05\text{ mg}$) eingewogen. Die Synthesen wurden im Maßstab 1 g (bei der Probe VS 17 wurden 2 g synthetisiert) in Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 10 cm durchgeführt. Vor dem Befüllen der Quarzglasrohre wurden diese mittels einer Drehschieberölpumpe (*Edwards, E2M-12*) evakuiert, mit Hilfe eines Gebläsebrenners (*Sauerstoff/Erdgas*) ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff geflutet. Um die Sublimation des Iod zu vermeiden, wurden die Quarzglasrohre in flüssigem Stickstoff gekühlt. Danach wurden die Quarzglasrohre vorsichtig evakuiert und abgeschmolzen.

Für Reaktionen bis 1373 K wurden Röhrenöfen (*Carbolite, 12/38*), ab 1473 K ein elektrischer Widerstandsofen (*Gero, RETTH*) benutzt. Es besteht bei dieser Hochdrucksynthese Explosionsgefahr, aus diesem Grund wurde eine langsame Aufheizrate von $0,23\text{ K/min}$ ausgewählt. Um eine möglichst homogene Substanz zu erhalten, wurden die Ampullen während der Aufwärmphase durch Schütteln homogenisiert.

Die Reaktionsprodukte wurden mit Acetonitril mehrmals gewaschen und an der Luft getrocknet. Für die Synthesen wurden folgende Chemikalien verwendet:

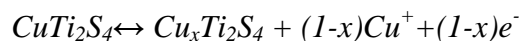
Element (Symbol)	Reinheit	Korngröße	Hersteller
Kupfer (Cu)	99.999%	variabel	ALFA Aesar
Tantal (Ta)	99.98%	$< 250\text{ }\mu\text{m}$	Puratronic (Johnson Matthey GmbH)
Schwefel (S)	Specpure (Special Grade)		Johnson Matthey Chemicals (JMC)

2.1.2 Deintercalationsreaktionen

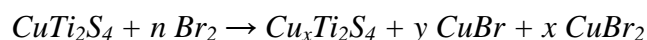
Deintercalationsreaktionen sind reversible Prozesse, die durch Änderung von Konzentration, Druck oder Temperatur beeinflussbar sind [40]. Die oxidative Deintercalation stellt eine topotaktische Reaktion dar, in der die Struktur des Wirtsgitters nahezu unverändert bleibt [41].

Das erste durchgeführten chemisch oxidative Deintercalation wurde an CuTi_2S_4 durchgeführt.

Schöllhorn & Payer berichteten die Herstellung von $\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{S}_4$ mit wässrigen FeCl_3 als Oxidationsmittel nasschemische und durch elektrochemische Oxidation [42]. Bei der nasschemischen Reaktion wurde unter Verwendung von FeCl_3 die Verunreinigung des Produkts durch Titan-Hydroxid-Oxid festgestellt. Die Verbindung konnte schließlich in reiner Form auf elektrochemischem Weg erhalten werden, die Reaktion lässt sich über folgende Redox-Gleichung beschreiben:

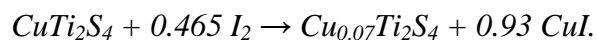


Durch *Sinha & Murphy* wurde der Spinell $\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{S}_4$ über chemische Deintercalation von Cu hergestellt. Die Synthese des kubischen Spinell $\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 1$) erfolgte durch die Oxidation der hochtemperaturstabilen Spinell-Verbindung CuTi_2S_4 mit Br_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur nach der Gleichung:



Die Reaktion ist nicht stöchiometrisch, eine vollständige Oxidation findet nach 2 bis 3 Tage unter Rühren statt. Die Reaktion mit Br_2 ergibt zwar ein Br-freies Produkt, parallel wurden aber elementares S und TiBr_4 durch eine langsame Nebenreaktion gebildet. TiBr_4 ist im Reaktionslösungsmittel löslich und Schwefel wurde aus dem Produkt mit CS_2 gewaschen werden. [43].

Von *James & Goodenough* wurde die Kupfer-Extraktion aus CuTi_2S_4 mit Lösung von Iod in trockenem Acetonitril erreicht. Iod wird bevorzugt verwendet, weil es selektiv für die Kupfergewinnung ist und zeigt keine Tendenz mit Sulfid-Ionen zu reagieren.



Das Kupferiodid kann leicht entfernt werden, da es in Acetonitril gut löslich ist ($L = 35 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$). Die Extraktion wurde mit 0,2 M $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ Lösung bei 45°C unter Stickstoff und starkem Rühren (21 Tage) durchgeführt; die Iod-Lösung wurde alle sieben Tage dekantiert und ersetzt [44]. Die reduzierten Tantaldisulfide $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ sind aus Kupfertantalsulfiden des Typs $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ durch eine oxidative Deintercalation zugänglich.

2.1.3 Deintercalation von Kupfer aus $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

In diese Arbeit präsentierte Deintercalation wurde nasschemisch und über eine Festkörperreaktion durchgeführt:

- Nasschemisch:

Die Deintercalation von Kupfer aus $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (200 - 400 mg) ist mit Iod (dreifacher Überschuss im Bezug zu n_{Cu} , für vollständige Deintercalation des Cu) in Acetonitril resp. Benzonitril (20 - 60ml) unter Rückfluss (bis zum Siedepunkt von Lösungsmittel erhitzt) gelungen. Dabei bildete sich Kupferiodid, welches sich im Lösungsmittel gut löst und durch Dekantieren mit anschließendem Waschen und entfernt werden kann. Die Reaktionsdauer entsprach 3 bis 7 Tagen (von Kristallinität des Edukts abhängig). Zum Schluss wurden die Reaktionsprodukte abdekantiert, mit Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.

- über eine Festkörperreaktion

Die Reaktion wurde in der Quarzglasampulle realisiert. Die Kupfertantaldisulfide (200 – 400 mg) wurden zusammen mit Iod (dreifacher Überschuss im Bezug zu n_{Cu}) in einer evakuierten und ausgeheizten Quarzglasampulle bei 573 K für einige Tage in den Ofen gestellt. Das entstandene Kupferiodid wurde durch Waschen mit Acetonitril entfernt und die Reaktionsprodukte wurden an der Luft getrocknet.

Für ein tieferes Verständnis von Intercalationsprozessen ist es notwendig, bestimmte Phänomene und Begriffe näher zu erläutern. In den folgenden Unterkapiteln werden ausgesuchte wichtige Begriffe kurz erklärt und beschrieben.

2.1.4 Wirt-Gast-Struktur

Die wichtigste Voraussetzung für den Intercalationsprozess ist eine geeignete Struktur des Wirtsgitters. Es muss unbesetzte Gitterplätze bereitstellen, die durch Intercalate besetzt werden können. Für eine hohe Beweglichkeit der Gast-Ionen ist eine möglichst flexible Struktur des Wirtsgitters von Vorteil. Neben der Struktur sind die energetischen und elektronischen Eigenschaften des Wirtsgitters für eine erfolgreiche Inter/Deintercalation entscheidend, was sowohl die Wechselwirkung zwischen Wirtsgitter-Gast als auch zwischen den Gästen selbst [45]. Unabhängig von chemischen Zusammensetzung kann man Wirtsgitter entsprechend ihren wesentlichen Strukturmer-

kmale in folgende Kategorien unterteilen: 3-, 2-, 1- und 0-Dimensionale Strukturen (Abbildung 6).

Dreidimensionale Systeme bestehen aus einer Wirtsmatrix und miteinander verbundenen oder isolierten leeren Kanäle. Bezüglich der Dimension der Gastkationen liegen bei dreidimensionalen Wirt-Systemen die strengsten Einschränkungen vor.

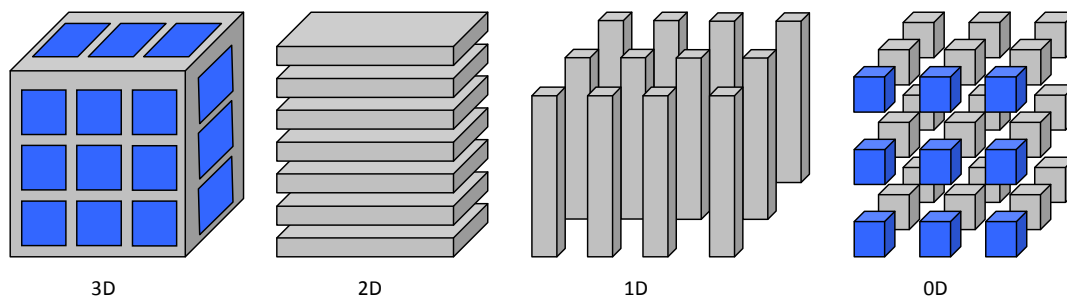


Abbildung 6: Verschiedene Type von Wirtsgitter [45]

Zweidimensionale Wirtsgitter sind schichtartig aufgebaut, zwischen den Schichten existieren in der Regel schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Als Folge der strukturellen Besonderheiten und der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichten können selbst große Gastionen oder -moleküle über eine Aufweitung der Zwischenschichtbereiche aufgenommen werden. Beispiele hierfür sind die Intercalation von Stearamiden oder Octadecylamin in TaS_2 , bei der eine Aufweitung der Elementarzelle in c -Richtung von über 5000 pm beobachtet werden konnte [46, 47]. Weitere Beispiele sind Ammonium-Kationen mit einer Aufweitung im Bereich von 300 pm und Pyridin um 600 pm [48].

Eindimensionale Systeme, bestehen aus Ketten oder Strängen, die über van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Die Anwesenheit des Gastions verursacht geringe Aufbereitung der Schichten des Wirtsgitters um 1-2 pm in der ab -Ebene [90]. Ihre strukturelle Flexibilität ist noch höher im Vergleich zu Schichtstrukturen; sie sind aber anfällig für Gitterdefekte wie alle quasi-eindimensionalen molekularen Feststoffe und verfügen in der Regel über eine niedrige Gitterenergie. [49]

2.1.5 Stufenbildung

Inter- und Deintercalationsprozesse in schichtartig aufgebauten 2D-Verbindungen führen zur Stufenbildung (engl.: staging phenomenon). Um diese intercalierten Schichtstrukturen zu beschreiben wurde von *Rüdorff et al.* 1940 erstmals das Stufen-Modell vorgeschlagen [50].

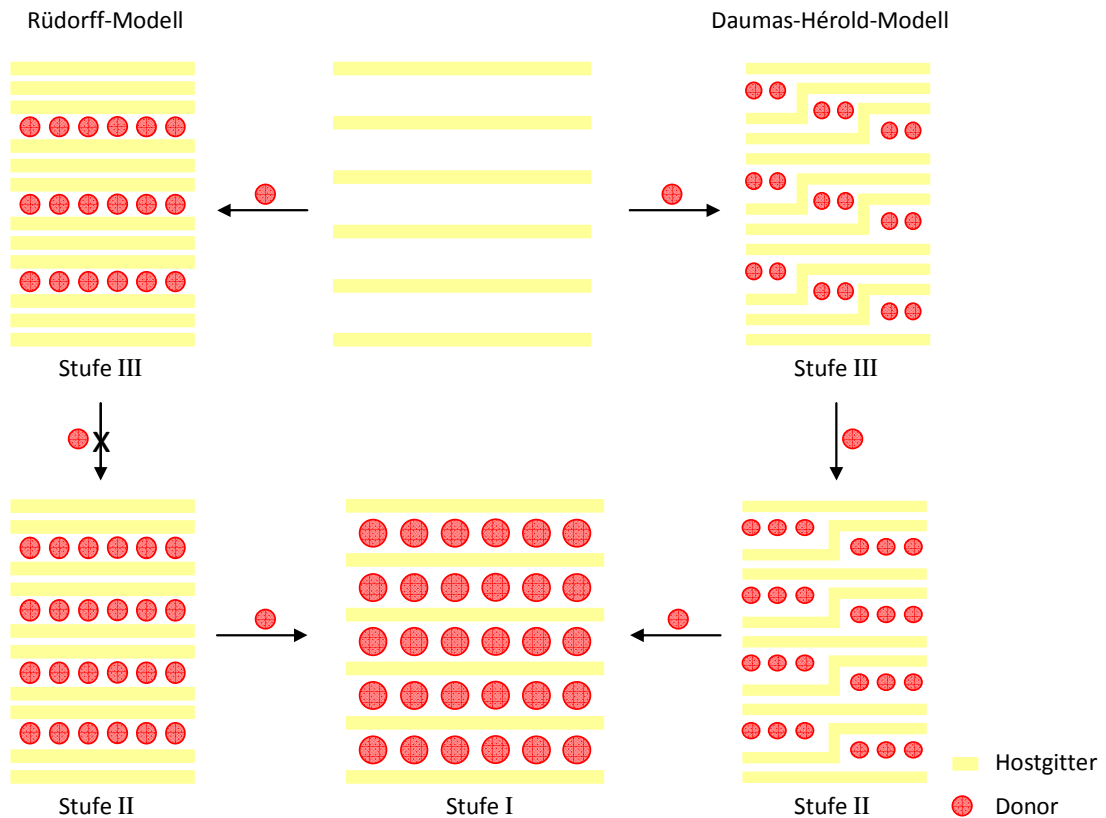


Abbildung 7: Stufenbildung (Staging-Varianten) in den Verbindungen mit schichtartigem Charakter nach Rüdorff (links) und Daumas-Hérolde (rechts). [51]

Der Grad der Stufe leitet sich vom Verhältnis besetzter zu unbesetzten Zwischenschichten ab. So ist nach dem *Rüdorff*-Modell bei einer Verbindung der Stufe 3 nur jeder dritte Zwischenschichtbereich der Schichtstruktur voll besetzt. Laut dem Modell ist eine Umwandlung von Stufe 3 in Stufe 2 durch erneute Intercalation nicht möglich; ein voll besetzter Zwischenschichtbereich der Stufe 3 muss zuvor wieder teilweise (s. Abb.8) deintercaliert werden, um in Stufe 2 überführt zu werden.

Das *Rüdorff*'sche Stufenmodell wurde 1969 durch *Daumas et al.* erweitert. Im erweiterten Modell werden sogenannte Inselbildungen berücksichtigt, deren Bildung in der

Wechselwirkung zwischen den Gastatomen vermutet wird. [52]. Das Modell postuliert, dass die gleichzeitige Bildung unterschiedlicher Stufen-Varianten in verschiedenen Domänen (d.h. in leeren Zwischenschichtbereichen) realisiert werden kann, was die Bildung veränderter Stufen-Abfolgen über weitere Intercalation ohne vorherige Deintercalation erklärt [53]. In Abbildung 7 sind mögliche Stufen-Varianten schematisch dargestellt.

2.1.6 Temperexperimente

Bei mehreren Proben fanden Temperexperimente bei Temperaturen von 1273 K bis 1573 K statt. Die Reaktionen wurden in evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug zwischen 12 und 72 Stunden mit Aufheizraten von jeweils 373 K / h. Eine Langzeit-Reaktion für 5 Tage bei 1573 K wurde im Molybdäntiegel im Kaltwandofen (*Gero, LHTW 60-80/20*) durchgeführt.

2.2 Analytische Methoden

Alle Proben wurden im Rahmen dieser struktrell über die Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die qualitativen und quantitativen Analysemethoden der Proben umfassen EDX, RFA, REM, TEM, AAS und IR-Methoden. Die thermodynamische Stabilität der Proben wurde durch Differenzthermoanalyse untersucht. Eine der charakteristischen Eigenschaften metallischer Verbindungen, die elektrische Leitfähigkeit, wurde durch Messen des spezifischen elektrischen Widerstands überprüft.

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie gehört zur Hauptmethoden der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse an Pulverproben. Durch diese Methode ist die Identifikation und Analyse einzelner Phasen, Bestimmung von Kristallinität, Gitterparametern und Kristallstruktur möglich.

Die Grundlagen der RPD werden durch die Braggsche Gleichung, erklärt.

Röntgenlicht wird an einer Netzebene reflektiert; es gilt – Einfallswinkel (φ_0) ist dem Ausfallwinkel (φ) gleich, die Koplanarität der 3 Vektoren \mathbf{S}_0 (einfallender Strahl), \mathbf{S} (ausfallender Strahl) und \mathbf{n} (Normale auf der Netzebene). Die Absorption der Röntgenstrahlen ist sehr gering, so dass die zweite und die folgenden Netzebenen praktisch mit der gleichen Intensität bestrahlt werden wie die oberste Netzebene. Dadurch kommt es zu Interferenzen zwischen den an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen. Diese können sich nur dann zu einem meßbaren Effekt aufaddieren, wenn die Gangunterschiede von Strahlen, die an benachbarten Netzebenen reflektiert werden, gleich der Wellenlänge λ der angewendeten Strahlung sind oder einem ganzzahligen Vielfachen davon ($\mathbf{n} \cdot \lambda$). Der Gangunterschied errechnet sich zu $2d \cdot \sin\varphi$ und damit lautet die Braggsche Gleichung:

$$2d \cdot \sin\varphi = n \cdot \lambda$$

(da man die ganze Zahl n in die Indizierung hkl der Netzebenenchar integrieren kann als nh, nk, nl , läßt man n speziell in der Pulverdiffraktometrie weg: $2d \cdot \sin\varphi = \lambda$)

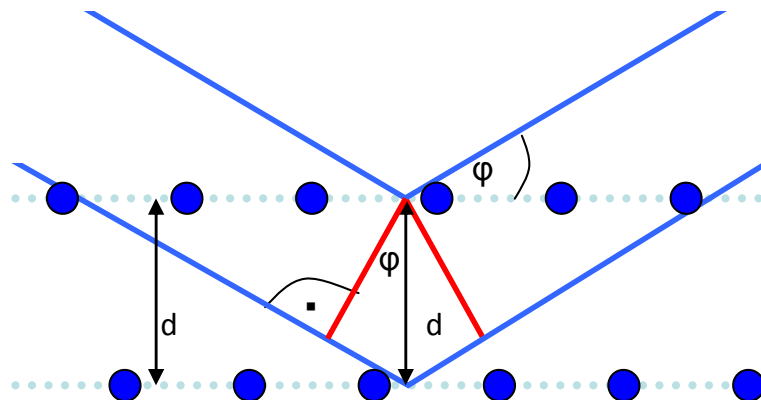


Abbildung 8: Graphische Darstellung der Braggschen Gleichung; Beugungsvorgang an einer Netzebenenschar nach W. L. Bragg (1912) [54]

Die Gleichung enthält 3 Größen, von denen nur 2 bekannt sein müssen. Die dritte Größe kann aus den beiden anderen berechnet werden. Bei der Pulverdiffraktometrie ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bekannt, der Winkel (φ) eines Reflexes wird gemessen, während die d – Werte eines (unbekanntes) Pulvers daraus berechnet werden. Der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl beträgt 2φ und wird als Beugungswinkel bezeichnet [55].

Alle hergestellten mikrokristallinen Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Die in dieser Arbeit präsentierten Pulveraufnahmen wurden am Pulverdiffraktometer *X'Pert Pro PW3040/60* (Philips/Panalytical, Cu-K α ; Ni-Filter (2θ : 10° - 100°); Co-K α , Fe-Filter (2θ : 10° - 130°)), PixCEL Detektor) durchgeführt.

Aufgrund der starken Vorzugsorientierung der (0 0 1)-Ebene in den vorliegenden Schichtstrukturen wurden die Proben mit Bärlappsporen vermischt. Zur Minimierung des Einflusses möglicher Textureffekte wurde der erste 0 0 l -Reflex (intensitätstärkster Reflex) nicht in die Verfeinerung mit eingerechnet. Die gemessenen Daten wurden mit dem Program *X'Pert Plus* Software [56] ausgewertet. Eine erneute Verfeinerung wurde mit dem Programm *Jana2006* [57] unter der Verwendung folgende Methoden durchgeführt:

Verfeinerung [58]:	Rietveld-Verfeinerung
	Le-Bail-Technik
Profilfunktion:	pseudo-Voigt

Untergrundkorrektur:	Legendre
Peakformasymmetrie:	Simpson
	Berar-Baldinozzi
	Finger-Cox-Jephcoat
Vorzugorientierung:	March-Dollase
	Sasa-Uda

Die Gütewerte R der Rietveld-Anpassung (Program *X'Pert Plus*) werden wie folgt berechnet:

$$R_p(erwartet) = \frac{N - P}{\sum w_i y_k^2}$$

$$R(Pr ofil) = \frac{\sum |\gamma_{io} - \gamma_{ic}|}{\sum \gamma_{io}}$$

$$Rw(Pr ofil) = \left[\frac{\sum w_i (\gamma_{io} - \gamma_{ic})^2}{\sum w_i \gamma_{io}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$$

Die Gütewerte R (Program *Jana2006* [59]) werden wie folgt berechnet:

$$Pr ofil R Faktor - R_p: \frac{\sum |y(obs) - y(calc)|}{\sum y(obs)} \cdot 100$$

$$Gewogener Pr ofil - R_{wp}: \sqrt{\frac{\sum w(y(obs) - y(calc))^2}{\sum w y(obs)^2}} \cdot 100$$

$$Experimental - R_{exp}: \sqrt{\frac{(n - p)}{\sum w l(obs)^2}} \cdot 100$$

n Anzahl der Punkten
p Anzahl der Variablen

$$goodness of fit - GOF: \frac{Rwp}{R_{exp}}$$

2.2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Aufklärung einer Kristallstruktur ist eine der genauesten und die weitest verbreitete Methode zur Bestimmung der 3D Struktur kristalliner Festkörper. Die Methode liefert eine detaillierte Strukturinformationen, neben den internen Strukturverhältnissen lassen sich aus deren relativer Anordnung im Kristall wesentliche Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen gewinnen. Temperaturabhängige Messungen sowie die Analyse der atomaren Auslenkungsparameter geben Auskunft über die Dynamik und die Ordnung in einkristallinen Verbindungen. Darüber hinaus offenbaren sehr genau durchgeführte Röntgenstrukturanalysen die Elektronendichteverteilung in Molekülen. Der relativ geringe experimentelle Aufwand für eine Routine-Einkristallstrukturbestimmung sowie die Revolution auf dem Gebiet der Datenverarbeitung hat in den letzten Jahren zu einer enormen Verbreitung dieser Methode geführt (z.B. durch die Entwicklung moderner Flächendetektoren) [60].

Eine Einkristallstrukturanalyse liefert die Informationen über der Bestimmung des Kristallsystems, der Raumgruppe, der Gitterparameter und räumliche Anordnung. Mit dieser Methode ist die genaue Bestimmung von geometrischen Parametern wie Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel möglich; durch temperaturabhängige Messungen sind die Informationen über die Dynamik und Ordnung in Festkörpern zugänglich.

Die theoretischen Grundlagen sind in der Kap.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie erwähnt worden; den Vorgang, bei dem die Strahlung ($\lambda = \text{konst.}$) am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen in verschiedenen Raumrichtungen beobachtbaren Reflexen abgelenkt wird, nennt man Röntgenbeugung. Die Methode, diese Reflexe zu vermessen und aus deren räumliche Anordnung und Intensität auf die Geometrie der Atomanordnung in der Kristallstruktur zu schließen, wird Röntgenstrukturanalyse genannt.

Die Strukturaufklärung geeigneter Kristalle fand mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse statt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an den folgenden Geräten angefertigt:

- *IPDS I* Flächendetektorsystem (*Stoe*), Mo-K α , bis $2\theta=66^\circ$, Kristall-Kühlung *Oxford Cryosystem*
- *IPDS 2T* Flächendetektorsystem (*Stoe*), Mo-K α , bis $2\theta=135^\circ$, Kristall-Kühlung *Oxford Cryosystem*

-
- *IPDS-II* Flächendetektorsystem (*Stoe*), Mo-K α , bis $2\theta = 77^\circ$, Kristall-Kühlung *Oxford Cryosystem*

Die Datenerfassung und Auswertung an diesen Geräten wurde mit folgenden Programmpaketen durchgeführt:

IPDS I:

Die Daten wurden mit Programm *IPDS EXPOSE*, *IPDS CELL*, *IPDS INTEGRATE* und *IPDS FACEIT* verarbeitet [61]. Die Absorptionskorrektur und Bestimmung der Raumgruppe wurde mit dem Programm *XPREP* [62] realisiert.

IPDS II, 2T:

Die Daten wurden mit dem Programm *X-AREA* [63] gesammelt, aufbereitet, integriert und verarbeitet. Die numerische Absorptionskorrektur wurde mittels *X-RED32* [64] durchgeführt. Die Raumgruppe wurde mit dem Programm *XPREP* [62] bestimmt.

Die Weiterverarbeitung der an beiden Geräten erhaltenen Daten geschah wie folgt: Die Modellsuche erfolgte mittels *SHELXS* [65], die Verfeinerung fand unter Verwendung des Programms *SHELXL-97* [65] statt. Die Analyse geschah mit Hilfe des Programms *PLATON* [66] und *MULABS* [67]. Alle oben genannten Programme sind über die Bedienoberfläche *WinGX* (Ver. 1.80.05) [68] miteinander verknüpft.

Die Abbildungen der Struktur und des Polyeders wurden mit dem Programm *DIAMOND* [69] (Ver. 3.2i) erstellt, Vektorgrafiken mit *INKSCAPE* (Ver. 0.48) nachbearbeitet.

2.2.3 Rastelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ziel jeder Mikroskopie ist es, mit Hilfe geeigneter Mikroskope Strukturen sichtbar zu machen, die mit dem blossen Auge nicht wahrgenommen werden können. Die optische Leistungsfähigkeit eines abbildenden Systems (bei Elektronenmikroskopen die elektronenoptische Leistungsfähigkeit) ist über das Auflösungsvermögen bzw. die Auflösungsgrenze charakterisiert. Gute Lichtmikroskope besitzen eine Auflösungsgrenze von $0.2\ \mu\text{m}$. Eine Verbesserung der Auflösungsgrenze konnte durch die Verwendung von Elektronenstrahlen erreicht werden, die gegenüber Lichtwellen eine um ca. 10^5 -fach

kleinere Wellenlänge besitzen. Technisch ist das in einem Elektronenmikroskop realisierbar, da sich Elektronen durch elektrische bzw. magnetische Felder in ihrem Bahnverlauf beeinflussen lassen. Dies führt zu elektronenoptischen Systemen, in denen elektrische oder magnetische Felder die brechenden Medien sind, also die Funktion von Sammellinsen übernehmen (Kondensorlinse, Objektivlinse). Diese Technologie führte zu dem Bau von Transmissions-Elektronen-Mikroskopen (TEM), die Informationen über die inneren Strukturen durchstrahlbarer Objekte liefern. Da Elektronenmikroskope infolge des Öffnungsfehlers eine um den Faktor 10^2 - 10^3 kleinere Apertur erfordern, besitzen sie gegenüber Lichtmikroskopen trotz der wesentlich kleineren Wellenlänge nur eine um den Faktor 10^3 bessere Auflösungsgrenze. Die Auflösungsgrenze für das TEM liegt in der Größenordnung von 0.1 nm. Parallel zum TEM wurden Elektronenmikroskope entwickelt, die die Abbildung von Oberflächen massiver Präparate gestatten, sogenannte Raster-Elektronen-Mikroskope (REM).

Das Rasterelektronenmikroskop dient im wesentlichen dazu, die Topographie von rauen Oberflächen, bzw. bei entsprechenden Proben Kristallorientierungen, Materialunterschiede, elektrische Potentiale oder Magnetfelder abzubilden. Durch die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung bietet die REM die Möglichkeit, von visuell lokalisierbaren Mikrobereichen Angaben über die in diesem Probenbereich vorhandenen Elemente zu machen (EDX).

REM-Bilder ermöglichen die Darstellung von rauen Oberflächen mit einer großen Schärfentiefe und hoher Auflösung und sind relativ intuitiv zu interpretieren.

Der Unterschied des REM zu einem Lichtmikroskop und dem TEM besteht in der Bilderzeugung. REM liefert „indirekte“ Bilder- es existiert kein Strahlengang zwischen der Probe und dem REM-Bild, da das signalerzeugende und das signalverarbeitende System getrennt sind. Das REM-Bild ist ein synthetisches Abbild der auf einer Probenoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probenoberfläche. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) abgerastet. Mit Hilfe der dort entstehenden Sekundärsignale wie Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuелеktronen (BSE) wird die Helligkeitsmodulation einer Bildschirmröhre gesteuert, aus der ein Abbild der Probenoberfläche entsteht [70]. Der typische Aufbau eines REM ist in Abbildung 9 graphisch dargestellt.

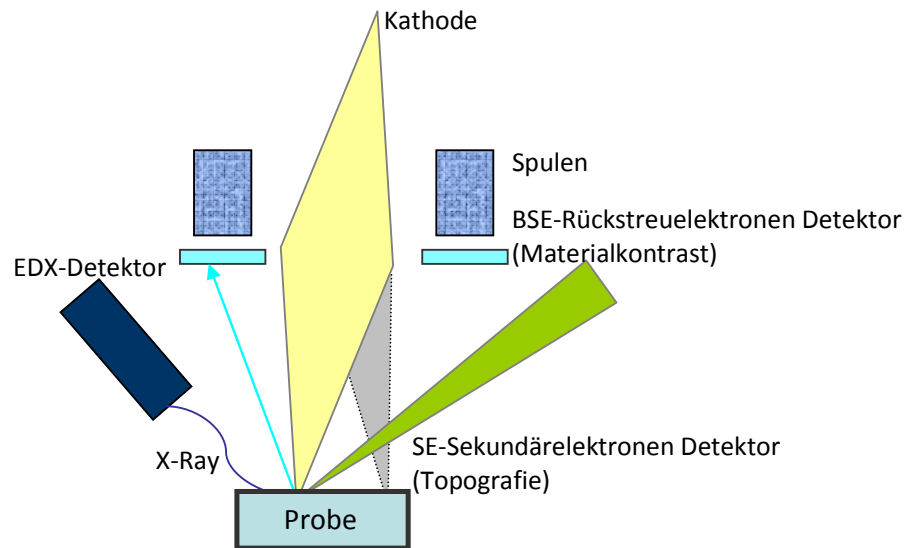


Abbildung 9: Funktionsprinzip REM-EDX [71]

Um detaillierte Einblicke in die Kristallmorphologie ausgewählter Proben zu erhalten, wurden diese rasterelektronenmikroskopisch und transmissionselektronenmikroskopisch

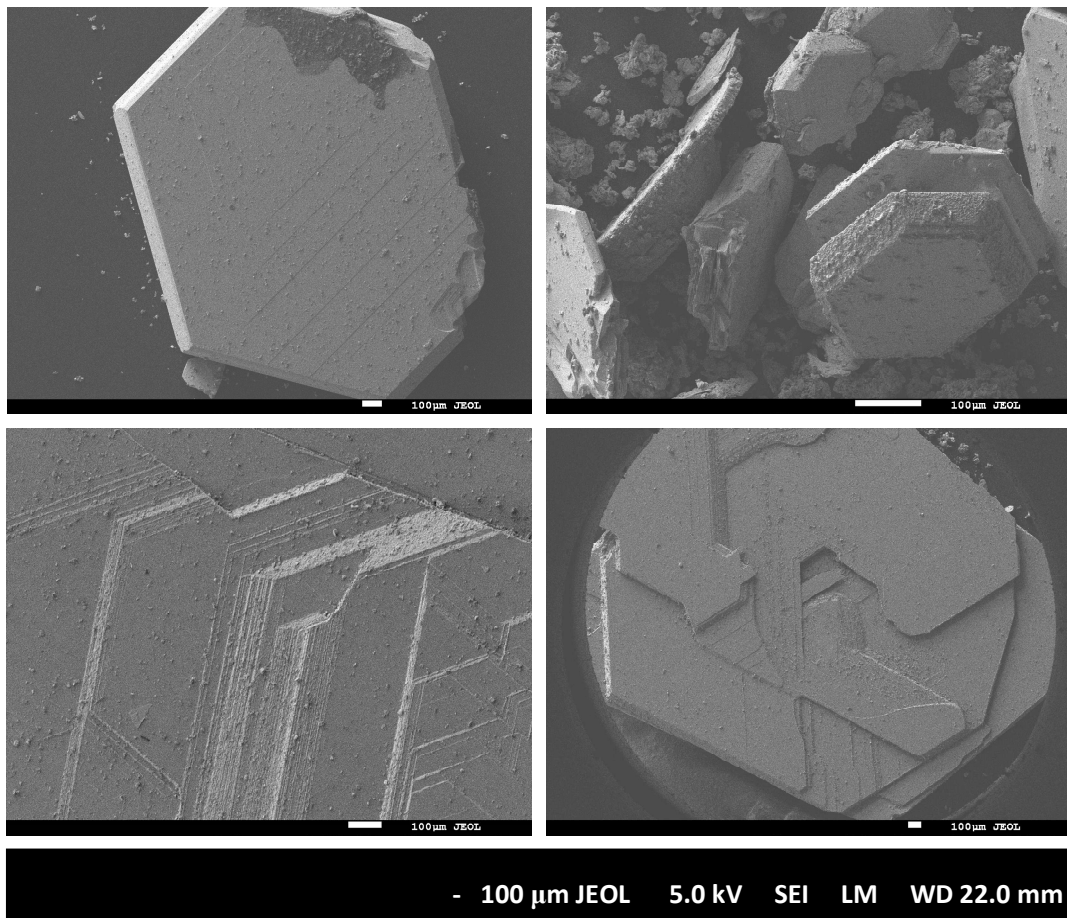


Abbildung 10 : REM-Aufnahme

untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind leitfähig, ein weitere Vorbehandlung wie das Bedampfen mit Au oder Pt war nicht nötig.

REM-Aufnahmen der Proben wurden mit einem Rastelektronenmikroskop des Typs *JSM-7500F* (Jeol) (mit *ALTO-2500 LN₂* Kryotransfer System (*Gatan*) und materialspezifischem *YAG-BSE* Detektor (*Autrata*, Tschechische Republik)) realisiert.

Um Informationen über die Beschaffenheit der Schichten in Kristalliten zu erhalten, wurden TEM-Aufnahmen an einem 300 keV Transmissionselektronenmikroskop *JEM-3010 UHR* (Jeol Ltd., Japan), ausgestattet mit einer schwenkbaren Hochauflösungs-CCD-Kamera (*Gatan Inc.*, USA) mit einem phosphoreszierendem GOS-Szintillator erstellt. Die Aufbereitung der Daten geschah mit dem Programm *ImageJ* (VER. 1.47).

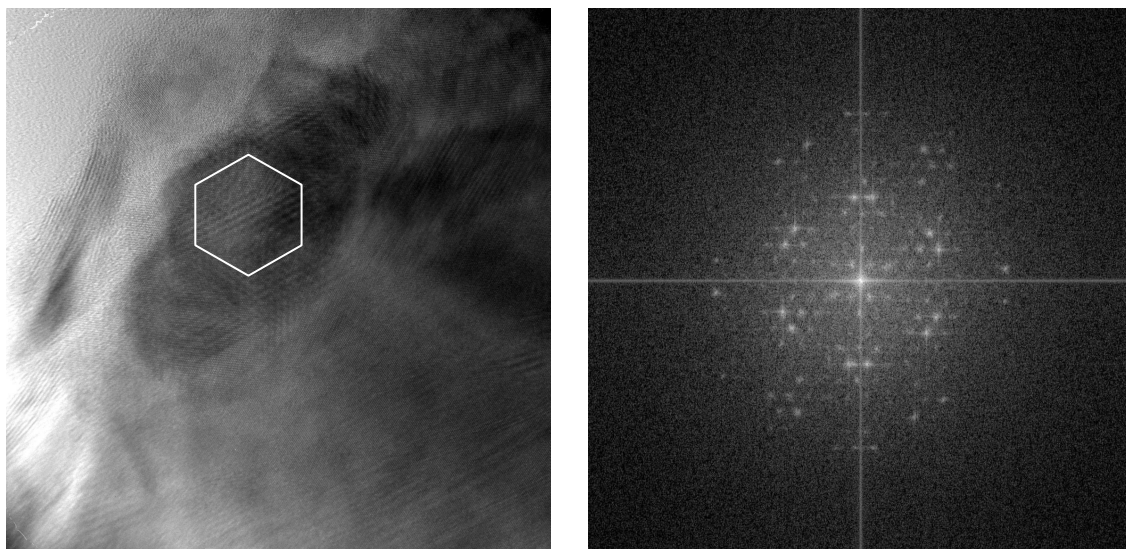


Abbildung 11 : TEM-Aufnahme; 82.9 nm x 82.9 nm, 16-Bit (links), Fourier-Transformation des gezeichneten Sechsecks (rechts)

2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)

Das verwendete REM ist zusätzlich mit einem EDX-Detektorsystem ausgestattet. Durch die Erzeugung von charakterischer Röntgenstrahlung lassen sich so neben der Darstellung der Morphologie des Präparates durch REM ebenfalls Rückschlüsse über die chemische Zusammensetzung ziehen. Will man Mikromengen vollständig charakterisieren, so benötigt man Aussagen über ihre geometrische Gestalt, ihre Zusammensetzung (chemische Elemente), die chemische Bindung und ihre Kristallstruktur.

Wenn ein gebündelter, stark beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Probenoberfläche trifft, so tritt er mit der Materie in Wechselwirkung. Von den zahlreichen möglichen physikalischen Vorgängen ist bei EDX vor allem der Mechanismus der Röntgenquantenerzeugung interessant. Besitzen die die Probe treffenden Elektronen genügend Energie, dann können sie Elektronen aus den inneren Schalen der Atome einer Probe heraus schlagen. Da die entstehenden Lücken wieder besetzt werden müssen, nehmen andere Elektronen aus höheren Schalen die frei gewordenen Plätze ein (Abbildung 12) und da die Energie von der Entfernung des Platzes zum Kern abhängt, bedeutet jeder Platzwechsel eine Energieänderung, wobei die vom Kern weiter entfernt liegenden Schalen die höheren Energien haben. Die beim Übergang frei werdende Energie macht sich nach außen durch die Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons bemerkbar. Durch die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung lassen sich Elemente nachweisen.

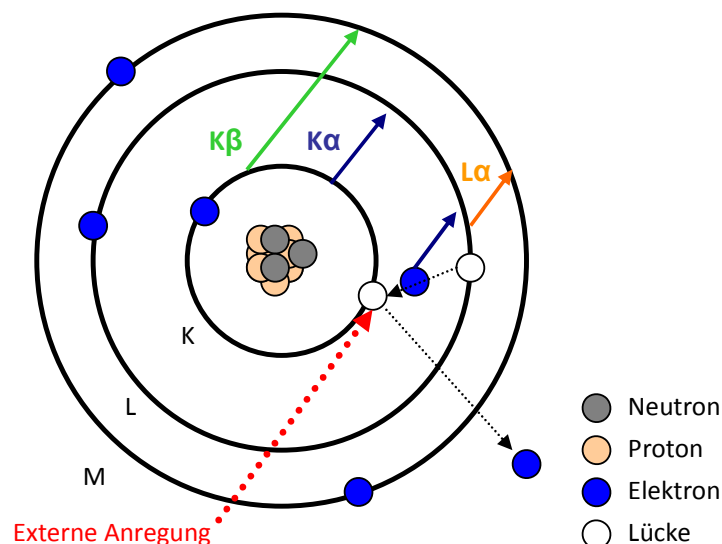


Abbildung 12: Atomaufbau und Röntgenquantenemission [72]

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung zu erhalten, wurden energiedispersive Röntgenspektren ausgesuchter Proben aufgenommen.

Für die EDX-Analyse wurde ein Rasterelektronenmikroskop *CAM SCAN, CS 4DV* verwendet. Als Elektronenquelle diente eine Wolfram-Glühkathode, die mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben wurde. Zur Detektion wurde ein Si(Li)-Detektor mit Ultradünfenster (*Noran Instruments, Tracer-Voyager-System*) verwendet. Für die quantitative Elementaranalyse (Bestimmung der Zusammensetzung) wurden die

S- K_α , Cu- K_α und Ta- L_α Linien berücksichtigt. Die Proben wurden sowohl als Kristalle als auch im Form von Pulverpresslingen gemessen. Der Elektronenstrahl wurde mit der Punktmethode und auch auf einen größeren homogenen Bereich fokussiert.

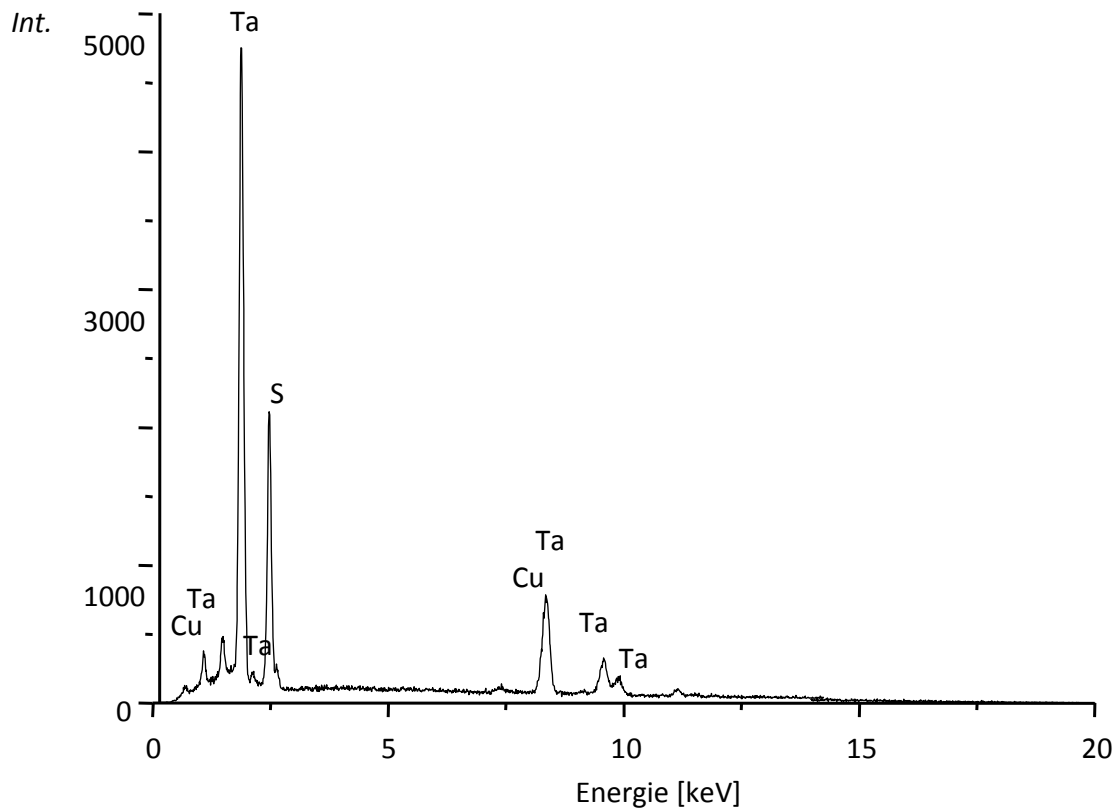


Abbildung 13: EDX-Spektrum der 4H-Cu_xTa_{1+x}S₂ Probe

2.2.5 Versetzung und Kristallwachstum

Schon Darwin postulierte, dass Kristalle aus einem Mosaik von kleinen Blöcken bestehen, wobei jeder Block ein perfekter Kristall sei, die benachbarten Blöcke aber nicht genau nebeneinander eingelagert sind [73]. Dieses tatsächlich in Festkörpern beobachtbare Phänomen bezeichnet man heute als Versetzung. Kristalle wachsen nicht ideal, was in ebensolchen Versetzungen oder auch Gitterdefekten resultiert.

Der Ursprung der Polytypie wird seit Einführung der Versetzungstheorie [74, 75, 76] den Wachstumsprozessen in Kristallen zugeordnet. Die Versetzungstheorie postuliert, dass Kristalle schraubenversetzt in Spiralen wachsen. Ein tiefergreifendes Verständnis des Polytypie-Phänomens erfordert daher angemessene Kenntnis von Geometrie, Atomordnung und Gitterdefekten in Kristallen. Eine Erklärung für die Differenz zwischen

idealen und realen Kristallen ergibt sich aus der Theorie der Versetzungen in der Struktur von realen Kristallen. Zwei Typen von Versetzung sind bekannt:

a) Stufenversetzung

beim Kristallwachstum findet eine Versetzung statt, die stufenartig eine Ebene und darüber liegende Bereiche um eine Ebene versetzt. (s. Abbildung 14)

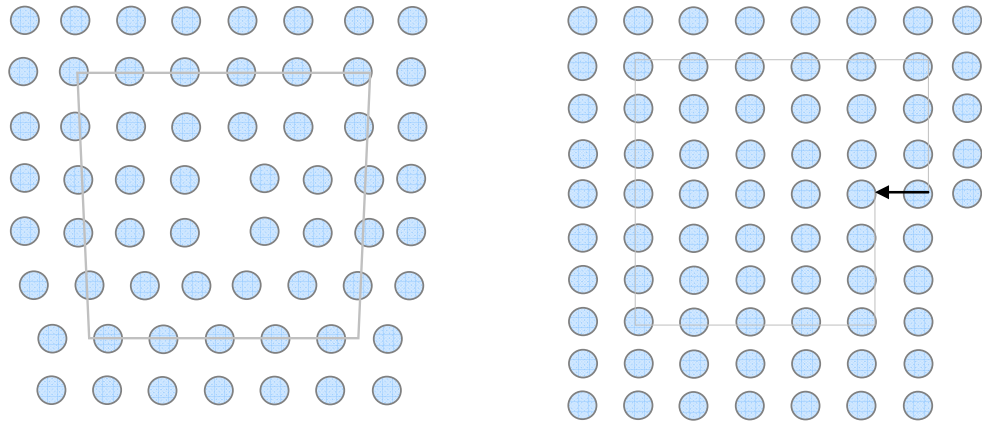


Abbildung 14: Schema einer Stufenversetzung

b) Schraubenversetzung [77]

Die Schraubenversetzung bedingt ein spiralförmiges Wachstum von Kristallen. Die Schraubenversetzung ist kontinuierlich und selbsterhaltend, der Defekt pflanzt sich in Wachstumsrichtung fort. Die Schraubenrichtung der Versetzung kann im Uhrzeigersinn und gegen den Uhrzeigersinn verlaufen.

(s. Abbildung 15)

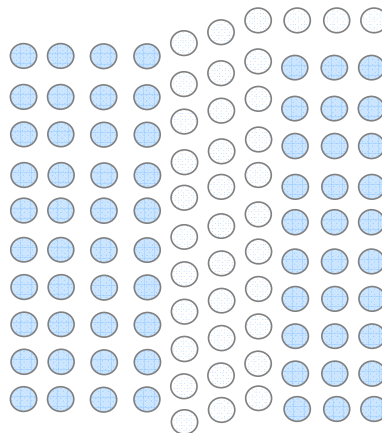


Abbildung 15: Schema einer Schraubenversetzung

Die Größenordnung des Versetzungsvektors beim schraubenversetzten Wachstum kann in drei Typen unterteilt werden:

- 1) Wachstumsspirale aufgrund einer einfachen Versetzung:

Die Höhe der Versetzungsstufe entspricht der Höhe der Elementarzelle.

- 2) Wachstum durch mehrfache Versetzungen entlang einer Kreisbahn:

Die Höhe der Stufe entspricht einem Vielfachen der Höhe der Elementarzelle.

- 3) Intercalierte Spiralen, die Stufenhöhe ist ein Bruchteil der Höhe der Elementarzelle. Diese Art der Versetzung wurde zuerst bei SiC beobachtet [78] und gilt als entscheidender Bedingung für ausgeprägte Polytypie.

Aus der Gasphase hergestellte Kristalle von SiC [79, 80] wachsen schraubenversetzt und zeigen eine große Anzahl von Polytypen [81].

Durch schraubenversetztes Wachstum ist laut *Verma* und *Krishna* [81] ein Kristall zu erwarten, der wie ein spiralförmiger abgestufter Kegel oder eine Pyramide geformt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrfach Kristalle beobachtet, welche genau diese Eigenschaften zeigen. Indizien wie die ausgeprägte Polytypie und Form der Kristalle (s. Abbildung 16 und Abbildung 17) deuten darauf hin, dass im Fall der schichtförmigen Tantaldisulfide Wachstum durch Schraubenversetzung stattfindet.

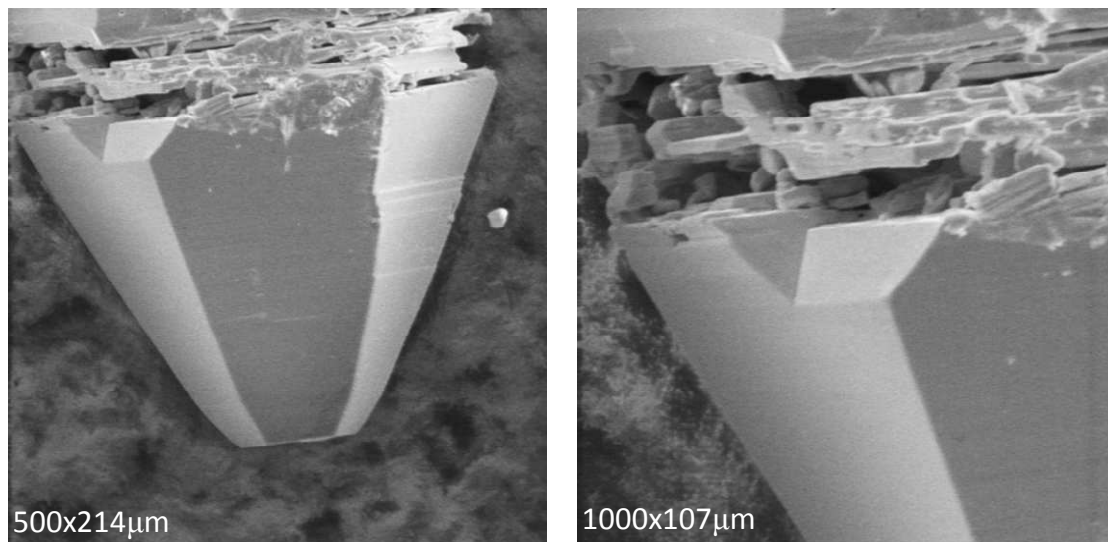


Abbildung 16: REM-Aufnahme von Kristallen der Phase 4H- $\text{Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$ (Probe VS4)

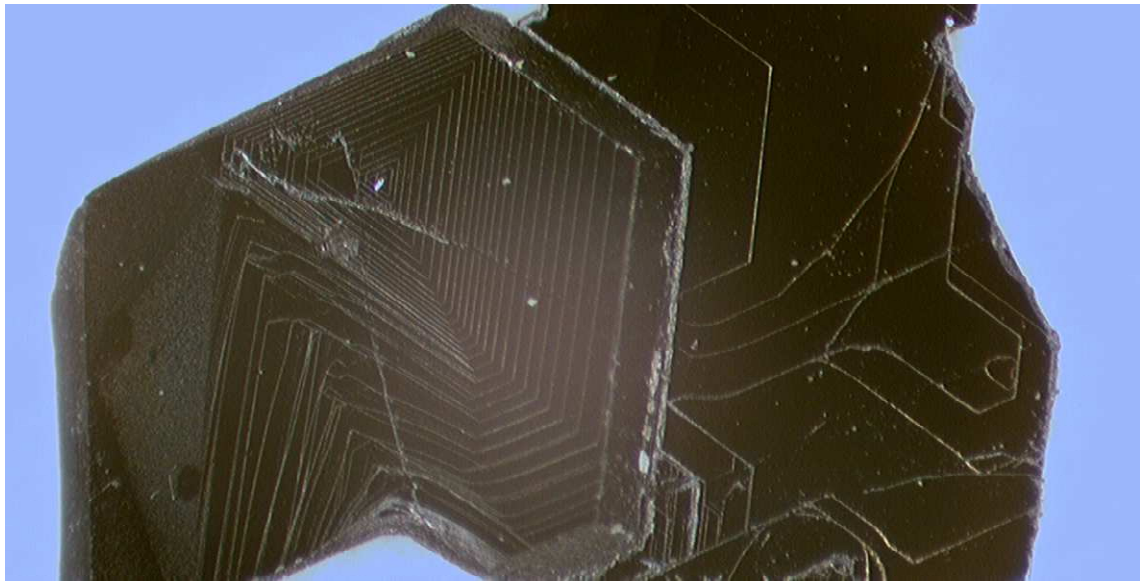


Abbildung 17: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristallen (Kristallgröße $\approx 3\text{mm}$) von 4H-Phase (Probe VS 33; abgw. Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$)

2.2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) basiert auf der Anregung von Atomen durch energiereiche, primäre Röntgenstrahlung. Die angeregten Atome emittieren ihrerseits eine Fluoreszenzstrahlung im Röntgenbereich, deren Wellenlänge für jedes Element charakteristisch ist. Mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium sind alle Elemente des Periodensystems nachweisbar. Die Methode arbeitet verbrauchsfrei, erfordert geringe Probenmengen und kann zur simultanen Multielementanalyse eingesetzt werden. Die quantitative Bestimmungen sind mit der traditionellen RFA häufig starken Störungen durch Begleitsubstanzen unterworfen.

Als Röntgenstrahlung wird elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 0.02 nm bis 2 nm (0.6 bis 60 keV) bezeichnet. Röntgenstrahlen durchdringen Materie, werden aber dabei geschwächt. Gleichzeitig beobachtet man Wärmeentwicklung sowie die Abstrahlung von kontinuierlichem Streulicht und Licht diskreter Wellenlänge. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie erfolgt mit zunehmender Dicke exponentiell und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

I/I_0 sind die Strahlungsintensitäten nach dem Durchgang durch Materie und vor dem Durchgang, d ist Schichtdicke des Absorbers und μ Schwächungskoeffizient.

Schwächungskoeffizient μ wird auf die Masseneinheit bezogen, seine Größe hängt von der Art des Elementes, aus dem das Absorbermaterial besteht, bzw. dessen Elementzusammensetzung, und von der eingestrahlten Wellenlänge [82].

Um die Genauigkeit der quantitativen Elementaranalyse der EDX zu überprüfen, wurden Proben röntgenfluoreszenzanalytisch untersucht.

Die μ -RFA-Analyse ist mit dem Gerät *M4-TORNADO* (Bruker) von Dr. Roald Tagle (Berlin, DE) durchgeführt worden.

Eine hauchdünne Probeschicht wurde auf einen mit Kunststoffolie bespannten Kunststoffbehälter aufgebracht und mit einer Rhodium-Röntgenröhre untersucht.

Messbedingungen: Mikrofokusröhre mit Polykapillar-Optik, Fokusgröße $< 25 \mu\text{m}$, bei 50 kV und 200 μA und einem Druck von 20 mbar. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe der fundamentalparameter basierten Software.

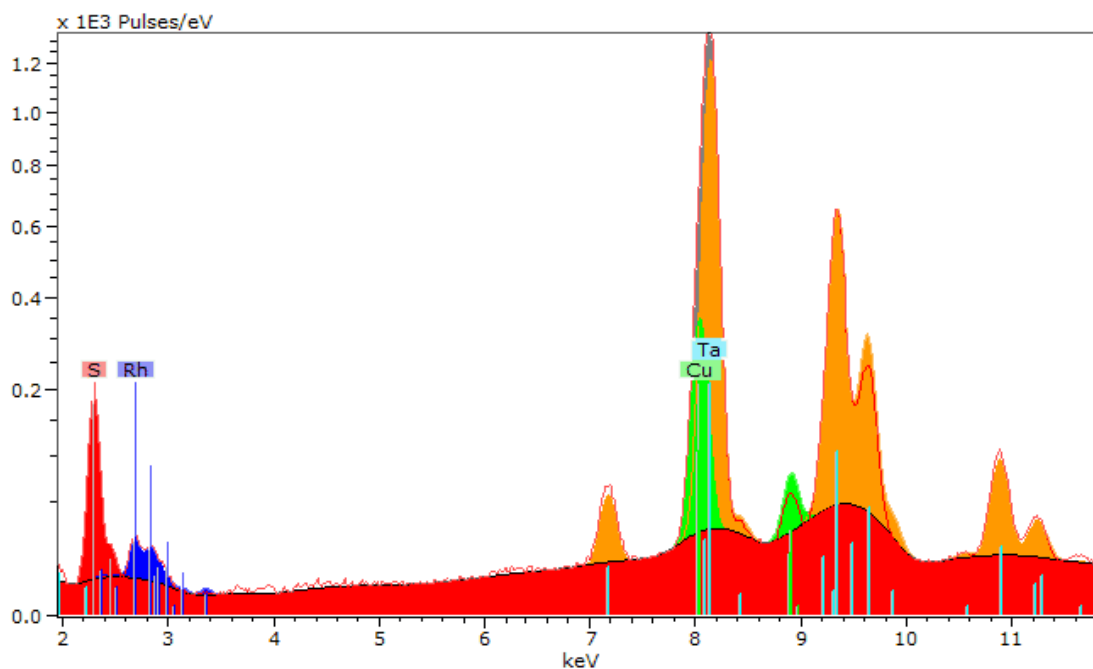


Abbildung 18: Ergebnisse der Entfaltung des RFA-Spektrums der Probe mit dem Beitrag eines jeden Elements in einer spezifischen Farbe.

2.2.7 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Grundlage der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist das Gesetz von Bunsen und Kirchhoff, dass ein Atom die Strahlung, die es emittieren, kann auch äußerst spezifisch absorbieren kann. Die betreffenden Atome gehen dabei i. d. R. vom Grundzustand in einen angeregten über. Der angeregte Zustand dauert nur ca. 10^{-8} s. Wenn das angeregte

Elektron wieder auf sein ursprüngliches Energieniveau zurückfällt, wird genau die absorbierte Energie wieder in Form einer Strahlung identischer Wellenlänge (als absorbiert) emittiert. Diese Strahlung kann man messen; Strahlungsabsorption ist elementspezifisch. Die AAS gehört zu den am weitesten verbreiteten Verfahren im Bereich der Spurenanalytik der Elemente (sehr hohe Spezifität).

Die Meßgröße der AAS ist die Extinktion. Sie ist nach dem Lambert – Beer´schen Gesetz direkt proportional der Konzentration der absorbierenden Atome im Strahlengang und der Schichtdicke der durchstrahlten Probe:

$$A = -\lg \tau = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A ist die Extinktion, τ Transmission, ε elementspezifischer Extinktionskoeffizient [m^2/mol], c Konzentration [mol/dm^3], d Schichtdicke der durchstrahlten Probe [m].

Die Schichtdicke ist in der AAS eine durch die Ausmaße der Atomisierungseinheit festgelegte Konstante, sodass die Messgröße für ein bestimmtes Element nur noch von der Konzentration abhängig ist [82].

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurden Proben in konzentriertem Königswasser gelöst. Ein verbleibender Niederschlag aus Tantaloxid wurde abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wurde mit dest. H_2O auf 100 ml verdünnt und spektrometrisch analysiert.

Die AAS-Analyse ist von RNDr. Dana Gešperová (Košice, SK) durchgeführt worden. Es handelte sich um ein Atomabsorptionsspektrometer des Typs *VARIAN 240 FS/240 Z*.

2.2.8 Differenzthermoanalyse (DTA) und thermogravimetrische Differenzthermoanalyse (TG-DSC)

Durch Differenzialthermoanalyse werden Phasenumwandlungen von Feststoffen ermittelt. Diese Methode gestattet gleichzeitig eine Aussage darüber, ob eine solche Umwandlung endotherm oder exotherm verläuft. Umwandlungenthalpien werden nicht direkt quantitativ erfaßt. Das Prinzip besteht darin, dass die Probe und ein Inertstoff, der sich in dem interessierenden Temperaturbereich nicht verändert, in einem gemeinsamen Ofen untergebracht sind. Der Ofen wird elektrisch beheizt und die Temperatur nach einem bestimmten Programm erhöht.

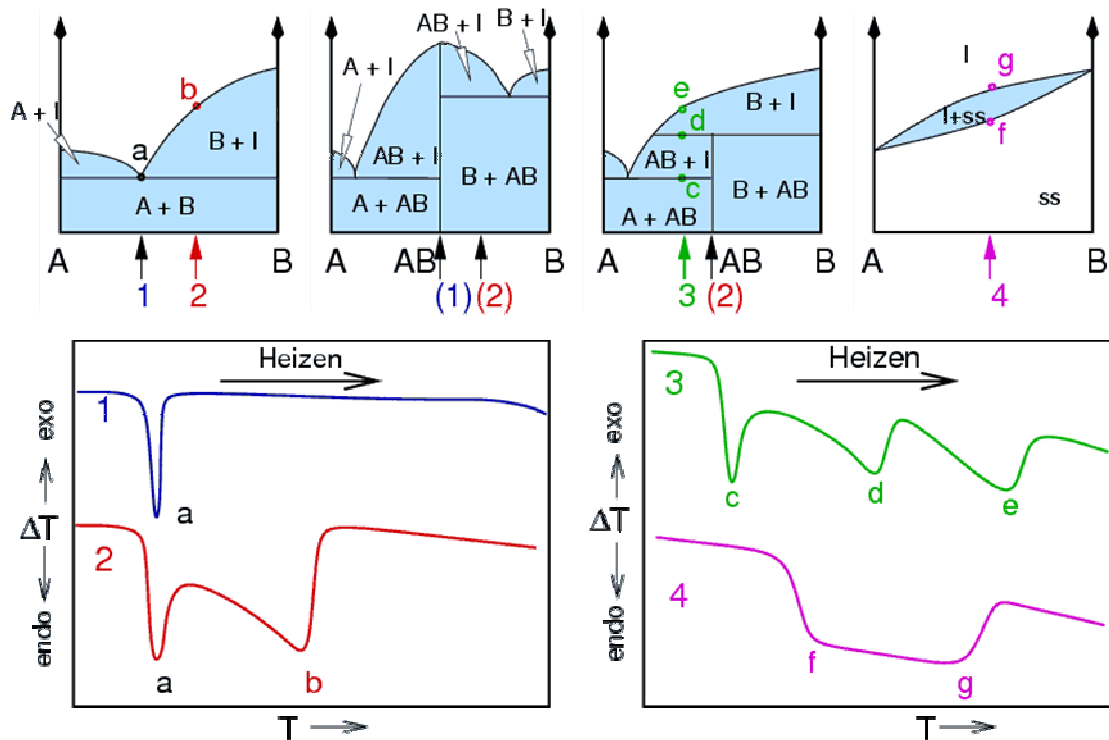


Abbildung 19: Darstellung der DTA und Phasendiagramm [83]

Auch der umgekehrte Vorgang, eine programmierte Abkühlung, ist möglich. Gemessen werden die Ofentemperatur und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Inertstoff. Solange in der Probe keine exo – oder endothermen Vorgänge ablaufen, wird in beiden Stoffen die gleiche Temperatur herrschen (die Temperaturdifferenz ist null). Findet aber im Untersuchungssystem ein exothermer Vorgang statt, kann die durch die auftretende Wärme partielle Erhöhung der Temperatur durch den Ofen nicht sofort ausgeglichen werden, und es tritt eine der Phasenumwandlungswärme proportionale Temperaturdifferenz auf, die gemessen wird. Die Größe hängt nicht nur von dieser Wärme ab, sondern auch von der Masse der Probe, von den Wärmekapazitäten von Ofen und Untersuchungssystem, vom Wärmeübergang, von der Heizrate, usw. Bei einem endothermen Vorgang wird die Temperaturdifferenz ein anderes Vorzeichen bekommen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Widerstandsthermometern oder mit Thermoelementen, so dass die DTA – Kurve direkt registriert werden kann [84].

Um die Proben auf thermodynamische Stabilität und mögliche Phasenübergänge zu überprüfen, wurden differenzthermoanalytische Messungen durchgeführt. Diese wurden an einem Gerät der Firma SETARAM (Setsys 16/18) von Steffen Zörb (Marburg, DE) durchgeführt. Die Proben wurden als Pulverpressling im Molybdäntiegel gemessen. Die

Messungen erfolgten bis zu einer Temperatur von 1673 K mit einer Aufheizrate von 10 K / min unter Argonatmosphäre.

TG-DSC-Messungen erfolgten mit dem Gerät *NETZSCH STA 409 C/CD* bis zu einer Temperatur von 1723 K mit einer Aufheizrate von 10 K / min unter Argonatmosphäre.

2.2.9 Elektrische Widerstandsmessung

Die Grundlagen der LF – Messung sind aufgrund das Ohmsche Gesetz aufgebaut. Es gilt, dass der Spannungsabfall U entlang eines Leiters proportional zum Stromfluss I ist.

$$U = R \cdot I$$

Die Proportionalitätskonstante stellt den Widerstand R dar; die ist von der Dimension des Leiters abhängig. Der spezifische Widerstand ist eine materialspezifische Größe, proportional zum Ohmschen Widerstand.

Es gilt:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L}$$

Die A – ist Querschnittsfläche des Leiters und L seine Länge

Aufgrund des spezifischen Widerstands kann man Materialien als Leiter ($\rho < 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$), Halbleiter ($10 \text{ m}\Omega\text{cm} < \rho < 10^5 \text{ m}\Omega\text{cm}$) oder Isolator ($\rho > 10^5 \text{ m}\Omega\text{cm}$) einordnen. Der Kehrwert des spezifischen Widerstands ist als die spezifische Leitfähigkeit bezeichnet.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Um Erkenntnisse über die elektrische Leitfähigkeit in den Proben zu sammeln, wurden Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands durchgeführt. Balkenpresslinge oder Kristalle der Proben wurden mittels der Vierpunkt-Gleichstrom-Methode untersucht. Die Kontaktierung erfolgte entlang einer Geraden an vier Punkten mit einer Silberpaste (*Electrolube, Silver Conductive Paint*). Durch Silberdraht ($\phi = 25 \text{ }\mu\text{m}$) wurden sie mit der Messzelle kontaktiert. Während der Messung fließt durch die Probe ein konstanter Gleichstrom (*Advantest, R6144 Programmable DC/Current Generator*). Die

Messung des Spannungsabfalls erfolgt über die beiden inneren Kontakte durch ein Voltmeter (*Hewlett Packard, 34420 A Nano Volt/Micro Ohm Meter*). Die Messungen wurden mit einem beheizbaren Kühlkopf (*CTI-Cryogenics, Cryodyne Refrigerator*) und einem Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf (*CTI-Cryogenics, 8200 Compressor*) von Steffen Zörb (Marburg, DE) durchgeführt. Die Temperatureinstellung erfolgte über einen Temperaturregler (*LakeShore, 330 Autotuning Temperature Controller*)[85].

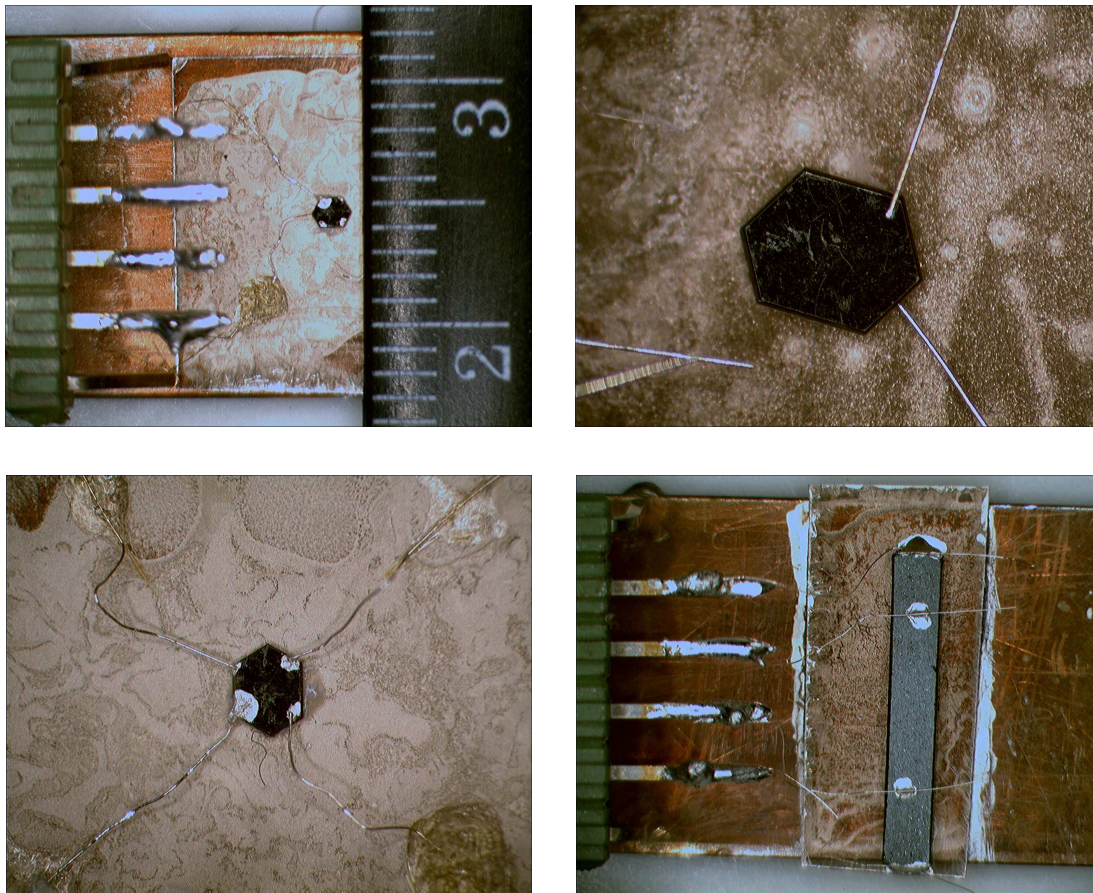


Abbildung 20: Kontaktierung des Kristalls und Balkenpressling (Breite/Höhe/Abstand: 2.1 mm x 0.75 mm x 2.6-4 mm) für die elektrische Widerstandmessung

2.2.10 Infrarotspektroskopie (IR)

Ein Spektrum entsteht durch Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie – den Molekülen und Atomen. Prinzip der IR – Spektroskopie ist die Messung von Wellenlänge und Intensität der Absorption infraroter Strahlung durch eine Probe. Der infrarote Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet sich etwa zwischen $0.7 - 50 \mu\text{m}$ ($14\,300 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Wird eine Molekülsorte mit Licht aus dem

IR – Bereich bestrahlt, so stellt man bei einer Transmissionsmessung fest, dass bei bestimmten Wellenlängen (λ) Licht absorbiert wurde. Die Energie des fehlenden Lichts hat das Molekül zu Schwingungen angeregt. Das IR lässt sich in drei feinere Bereiche unterteilen:

- das nahe IR (NIR, $0.7 - 2.5 \mu\text{m}$ ($12\,500 - 4\,000 \text{ cm}^{-1}$))
- das mittlere IR (MIR, $2.5 - 50 \mu\text{m}$ ($4\,000 - 200 \text{ cm}^{-1}$))
- ferne IR (FIR, $50 - 1\,000 \mu\text{m}$ ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$))

Durch Infrarotlicht werden vorzugsweise Schwingungen und Rotationen der Moleküle um den gemeinsamen Schwerpunkt angeregt. Im Bereich des Fernen Infrarotlichts werden hingegen vorwiegend Rotationen angeregt [82].

Die kinetische Translationsenergie eines freien Moleküls ändert sich kontinuierlich. Die mit der Schwingung oder mit Rotation der Atome des Moleküls verbundene Energie vermag jedoch nur gequantelte Werte anzunehmen. Bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kann das Molekül eine Energie ΔE aufnehmen, für die gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Worin h das Plancksche Wirkungsquantum ($6.623 \cdot 10^{-27} \text{ J}\cdot\text{s}$) und ν die Frequenz der Strahlung bedeuten. Dabei geht das Molekül sprunghaft von einem Energieniveau in ein anderes über. Dabei wird das Diagramm der Energieniveaus benutzt, wo ν die Schwingungsquantenzahlen (0, 1, 2,...) und J die Rotationsquantenzahlen (0, 1, 2,) angeben. Jede Linie gehört zu einem Rotationsenergieniveau in dem entsprechenden Schwingungsenergieniveau. Nimmt das Molekül die Energie ΔE auf, so geht es von einem Energieniveau in ein anderes über. Übergänge nur zwischen den Rotationsenergieniveaus (eine Veränderung von J ohne Veränderung von ν) erfolgen bei der Bildung reiner Rotationsspektren. Sie können nur bei polaren Molekülen entstehen, die ein permanentes Dipolmoment haben. Aus der Quantentheorie ergibt sich für die Rotationsenergie E_r eines zweiatomigen Moleküls annähernd der Ausdruck:

$$\frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = BJ(J+1)$$

Wo c die Lichtgeschwindigkeit, B ($h/8\pi^2 cI$) die Rotationskonstante in cm^{-1} , I das Trägheitsmoment des Moleküls und J die Rotationsquantenzahl bedeuten.

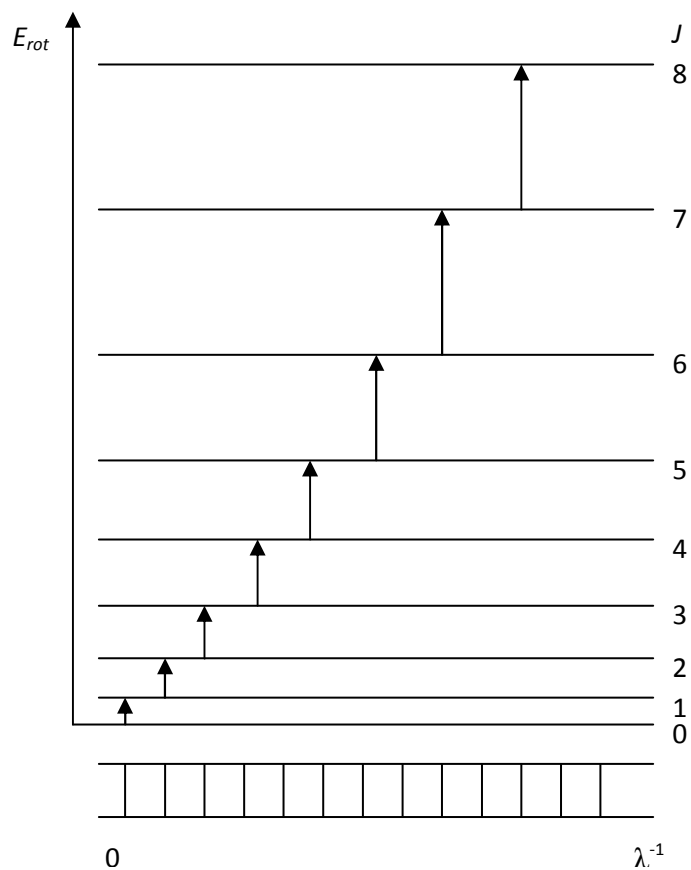


Abbildung 21: Energieniveaus des Moleküls [86]

Wellenzahl ist dann

$$v = 2B (J+1)$$

und für die Schwingungsenergie E_v eines zweiatomigen Moleküls gilt

$$\frac{E_v}{hc} = v \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Die Schwingungswellenzahl v des Moleküls ist in erster Näherung gleich

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

wo k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse sind [87].

Im IR-Gebiet beschreibt das Lambert – Beer'schen Gesetz den Zusammenhang zwischen Stoffkonzentration, Schichtdicke des absorbierenden Stoffes und eingestrahelter bzw. transmittierter Strahlungsintensität:

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

Gemessen wird immer das Intensitätsverhältnis, wobei I_0 die Strahlungsintensität vor dem Durchgang durch die Probe und I die Strahlungsintensität nach Wechselwirkung mit der Probe darstellt.

Um die lokale Symmetrie in der Struktur zu untersuchen, wurden von ausgesuchten Proben Infrarotspektren im FIR-Bereich mit dem Gerät *TENSOR 37 (Bruker Optics)* aufgenommen. Die Proben wurden in einer ATR-Platinum-Messeinheit, als auch in Form von KBr-Presslingen und zwischen PE-Presslingen gemessen.

3 Kupfer-Tantal-Sulfide vom Typ $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Ternäre Prekursoren vom Typ $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ können als Ausgangsverbindungen für die Herstellung binärer Tantaldisulfide dienen. Sie teilen sich abhängig von überschüssigem Ta in der Struktur in zwei Gruppen, nicht reduzierte Kupfertantaldisulfide vom Typ Cu_yTaS_2 und reduzierte Kupfertantaldisulfide vom Typ $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$. Diese ternären Phasen bieten die Möglichkeit, neue reduzierte Polytype $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ herzustellen, die nicht über direkte Synthesen zugänglich sind. Um grundlegende Aussagen über die Art der Produktbildung bei den Deintercalationsprozessen in Systemen mit unterschiedlichen Polytypen tätigen zu können, sind Phasenreinheit, kontrollierbare Zusammensetzung und Reproduzierbarkeit wichtige Voraussetzungen. Die Synthese stellt sich unter solchen Vorgaben als sehr anspruchsvoll dar. Viele Phasen koexistieren nebeneinander und manche haben schmale Homogenitätsgebiete.

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, möglichst phasenreines $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ als Precursor-Material für Deintercalationsexperimente herzustellen.

Bei gezielten Versuchen zur Reinsynthese von $4\text{H-Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$ sind reproduzierbar neben der mikrokristallinen 4H -Phase auch Einkristalle entstanden. Diese konnten erfolgreich als 9R -Phase mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.25}\text{Ta}_{1.04}\text{S}_2$ identifiziert werden und stellen einen bislang unbekannten 9R -Polytyp dar. Dieser neue Polytyp ist deutlich Cu-reicher als der einzige bislang bekannte Polytyp $9\text{R-Cu}_{0.16}\text{Ta}_{1.04}\text{S}_2$ [28].

Bei Versuchen, beide 9R -Polytype ebenfalls in mikrokristalliner Form zu erhalten, ist reproduzierbar die zuvor unbekannte Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ in mikrokristalliner Form entstanden.

3.1 Charakterisierung der Phase 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Phase 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂, welche im Cu- und Ta-armen Phasengebiet existiert und über direkte Synthese aus den Elementen in einer Transportreaktion unter Zugabe katalytischer Mengen Iod zugänglich ist. Sie stellt einen bislang unbekannten ternären Polytyp dar.

3.1.1 Phasenanalyse und Existenzbereich

Folgendes Gebiet wurde untersucht:

Phase	
Cu _y Ta _{1+x} S ₂	$0.10 \leq y \leq 0.3$
	$0.03 \leq x \leq 0.05$
	$0.06 \leq x \leq 0.15$
Temperaturbereich	1023 K – 1473 K

Die 3R-Phase bildet sich in einem schmalen Homogenitätsgebiet zwischen den Phasengrenzen der Phasen 2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ) und 6R-Cu_yTa_{1+x}S₂.

Im Temperaturbereich unterhalb 1223 K bildet sich bei einer Zusammensetzung nahe $y = 0.25$, $x = 0.05$ die Phase 2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ) aus (Abbildung 22). Die zusätzliche Spurenbildung von Ta₂O₅ in den Proben wurde beobachtet und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und EDX nachgewiesen.

Oberhalb 1333 K bildet sich bei der Zusammensetzung nahe $y = 0.25$, $x = 0.15$ die Phase 6R-Cu_yTa_{1+x}S₂ aus (Abbildung 22).

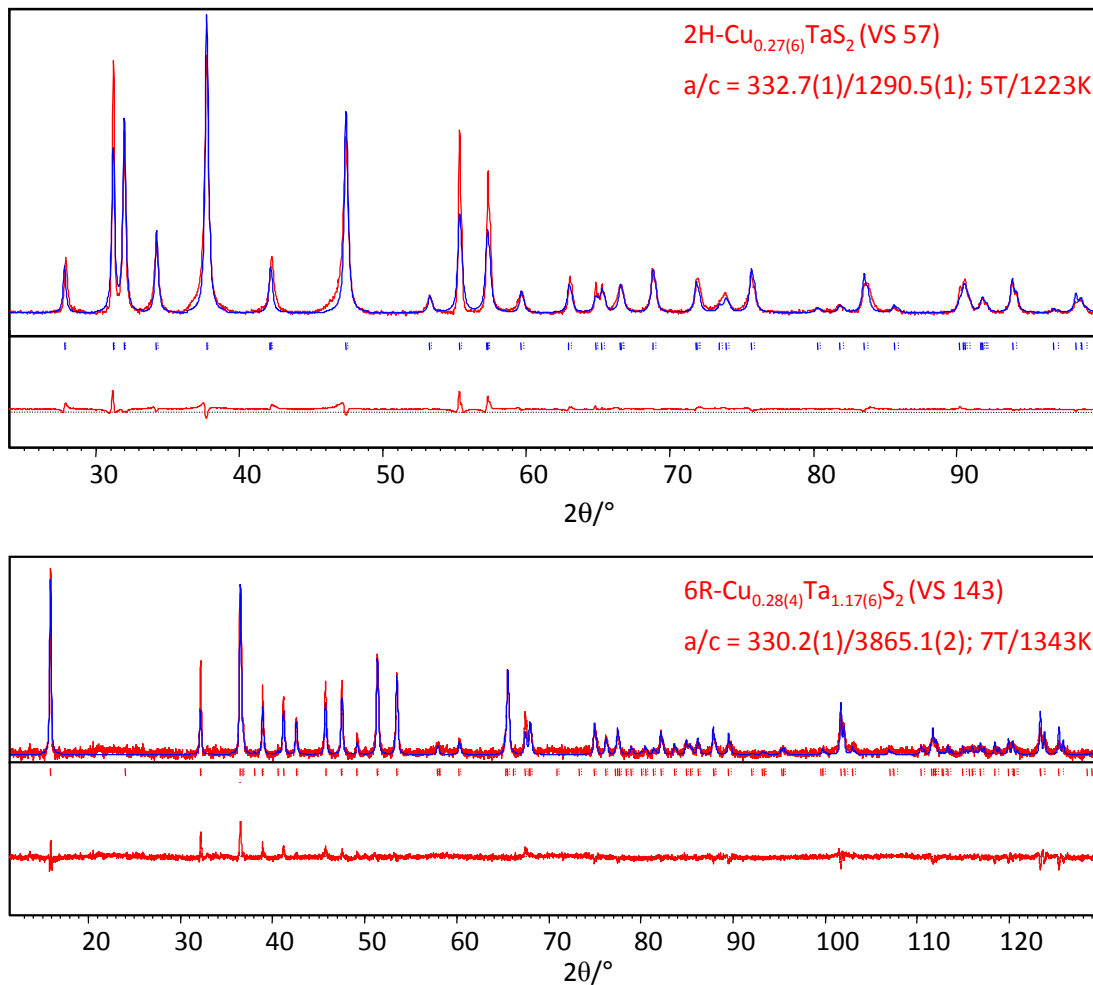


Abbildung 22: Bildung der Phasen 2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ) und 6R-Cu_yTa_{1+x}S₂ (unterhalb 1223 K ($x_{\text{nom}} = 0.05$) und oberhalb 1333 K ($x_{\text{nom}} = 0.15$))

Bei der Zusammensetzung Cu_{0.16}Ta_{1.05}S₂ entsteht 6H-Cu_yTa_{1+x}S₂ als Konkurrenzphase. Die bislang bekannten Phasengrenzen der 6H-Phase liegen im Bereich:

$$6\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2 \quad 0.14 \leq y \leq 0.20$$

$$0.10 \leq x \leq 0.15$$

$$\text{Temperaturbereich} \quad 1223 \text{ K} - 1273 \text{ K}$$

Abbildung 23 zeigt das in der oberen Hälfte das Pulverdiffraktogramm der Probe VS 78, die mit der nominalen Zusammensetzung Cu_{0.16}Ta_{1.044}S₂ bei einer Temperatur von 1333 K synthetisiert wurde, die untere Hälfte zeigt zum Vergleich das berechnete Pulverdiffraktogramm der Phase 6H-Cu_yTa_{1+x}S₂.

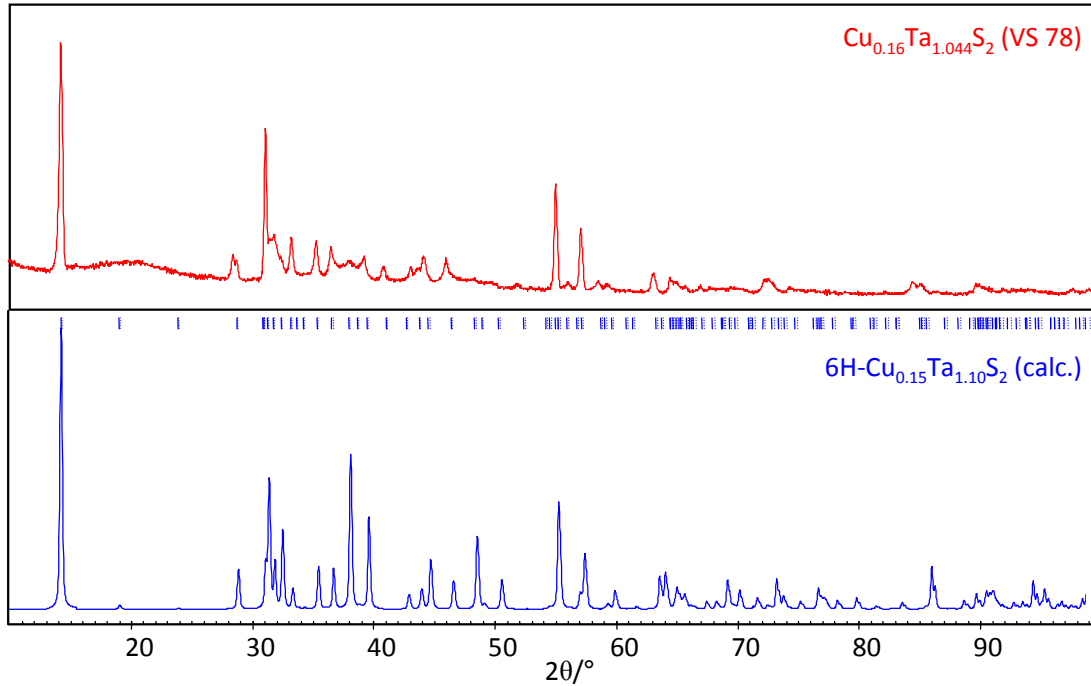


Abbildung 23: Pulverdiffraktogramm der Probe VS 78 und der Phase $6\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (berechnet)

Zwischen 1223 K (bei der Zusammensetzung $y = 0.16$, $x = 0.04 - 0.05$) und 1333 K ($y = 0.24$, $x = 0.04 - 0.05$), koexistieren die Phasen $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und $2\text{H-Cu}_y\text{TaS}_2$ (MoS_2 -Typ) nebeneinander. Abbildung 24 zeigt diese Koexistenz und Bildung der 3R-Phase neben der 2H-Phase.

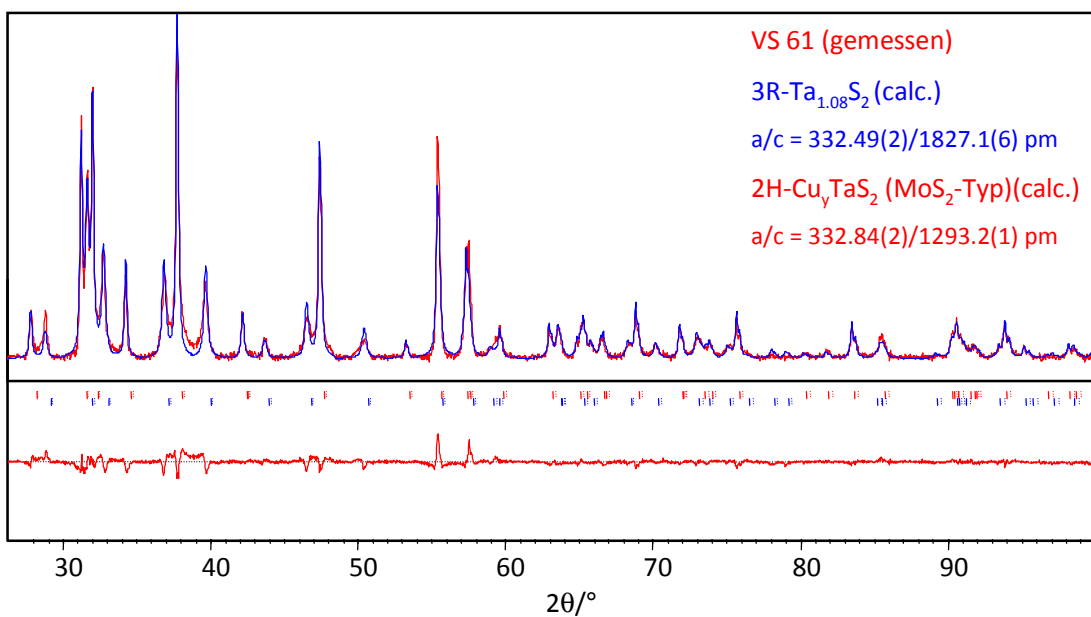
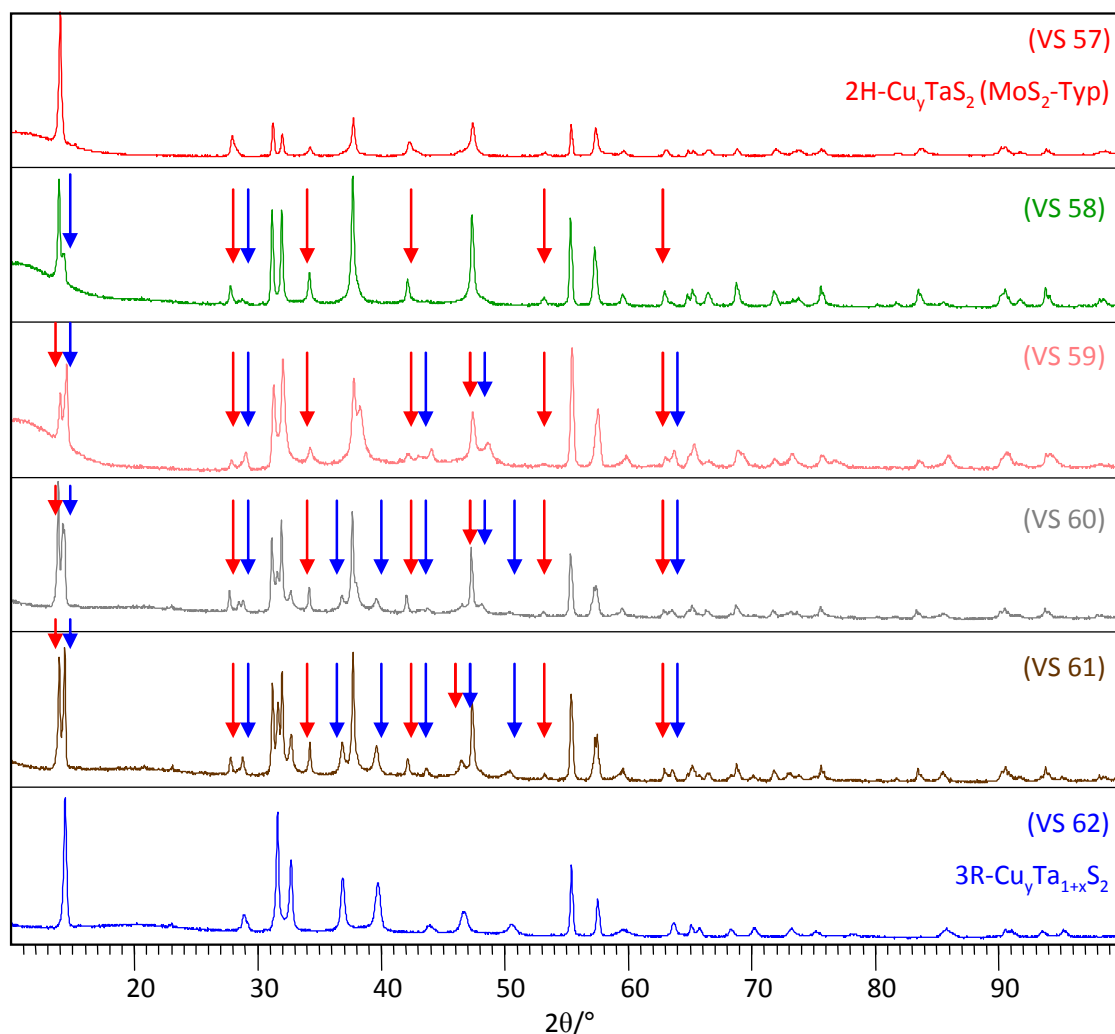


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramm (VS 61) von Mischphase $2\text{H-Cu}_y\text{TaS}_2$ (MoS_2 -Typ) und $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$; (Oben: gemessen – rot, berechnet – blau, unten: Differenzdiffraktogramm – rot, Reflexlagen von 2H – rot, von 3R – blau)

Abbildung 25 stellt den Vergleich der unterschiedlichen Proben dar, welche bei einer nominalen Zusammensetzung $y = 0.247$, $x = 0.045$ im Temperaturbereich zwischen 1223 K und 1333 K synthetisiert wurden. Probe VS 57 stellt die reine Phase 2H-(MoS₂-Typ) und die VS 62 reine Phase 3R dar und wird für den Vergleich in Abbildung 25 und Tabelle 4 mit aufgeführt. Die Struktur des Polytyps 3R wird in Kap. 3.1.3 detailliert beschrieben.

Die farbigen Pfeile in der Abbildung der Pulverdiffraktogramme der Proben VS 58 bis VS 61 wurde mit den Pfeilen (rot für Phase 2H, blau für 3R) schematisch gezeigt, welche Reflexe Ursprung in der Phase 2H oder 3R haben.



**Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme von Mischphase
2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ) und 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂**

In Tabelle 4 sind weitere Details zur Phasenanalyse aufgelistet. Sie zeigt die Zusammensetzung des Phasengemischs der Gitterparameter der Phasen 2R und 3R abhängig von nominaler Zusammensetzung, Reaktionstemperatur und -dauer.

Tabelle 4: Mischphasen von 2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ) und 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ mit den Gitterparametern und prozentualer Anteil der Phasen

Probe	Zusammensetzung ^{a)}	Zeit	Gitterparameter [pm]		2H- Cu _y TaS ₂ (MoS ₂ -Typ)	3R- Cu _y Ta _{1+x} S ₂
			Phase 1	Phase 2	Phase 1 [%] ^{b)}	Phase 2 [%] ^{b)}
VS 57 (1223 K)	y = 0.248 x = 0.052	5 d	a 332.7(1) c = 1290.5(1)		100	
VS 58 (1343 K)	y = 0.246 x = 0.044	7 d	a = 332.9(6) c = 1292.2(4)	a = 332 ^{c)} c = 1850 ^{c)}	97	3
VS 59 (1343 K)	y = 0.245 x = 0.041	7 d	a = 332.1(7) c = 1292.8(2)	a = 332.2(1) c = 1847.1(5)	84	16
VS 60 (1333 K)	y = 0.244 x = 0.038	14 d	a = 332.8(1) c = 1294.2(3)	a = 332.4(2) c = 1850.8(2)	73	27
VS 61 (1333K)	y = 0.243 x = 0.034	14 d	a = 332.8(4) c = 1293.2(1)	a = 332.4(9) c = 1853.1(6)	55	45
VS 62 (1333K)	y = 0.13 ^{d)} x = 0.05 ^{d)}	12 d		a = 332.2(7) c = 1859.7(3)		100

^{a)} Zusammensetzung nach Einwaage

^{b)} mittels X'Pert Plus bestimmter prozentualer Gewichtsanteil der 2H/3R Phase

^{c)} für die Analyse der Zusammensetzung fixierte Parameter

^{d)} mit *Jana2006* bestimmte röntgenografische Zusammensetzung

3.1.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop zeigten, dass die Phasen auch optisch unterscheidbar sind.

Im Pulver (VS 54) mit intensivem metallischen Glanz konnten zwei unterschiedliche Domänen beobachtet werden – goldfarbige und silberfarbige Domäne (Abbildung 26 unten). Die unterschiedlichen Bereiche der Probe (Abbildung 26 oben) wurden so gut wie möglich mechanisch voneinander getrennt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

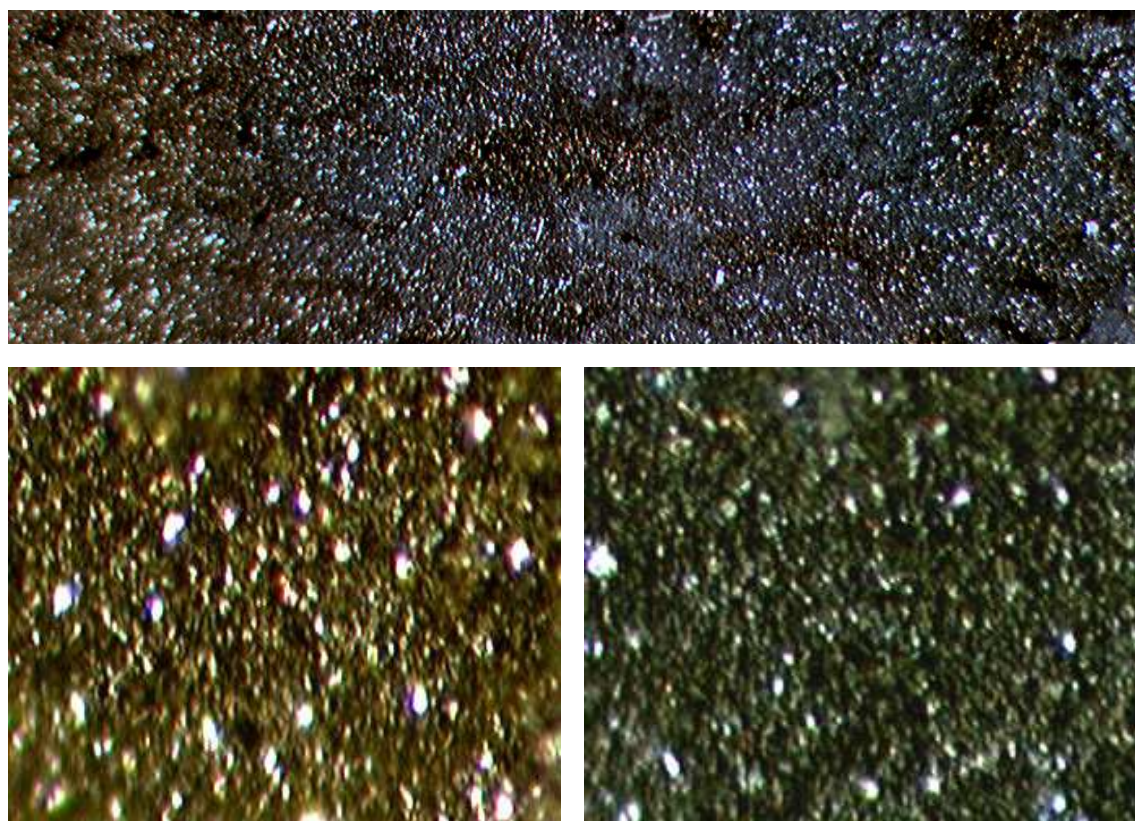


Abbildung 26: Lichtmikroskopaufnahme von 2H/3R Mischphase; „Golddomäne“ (links) – „Silberdomäne“ (rechts)

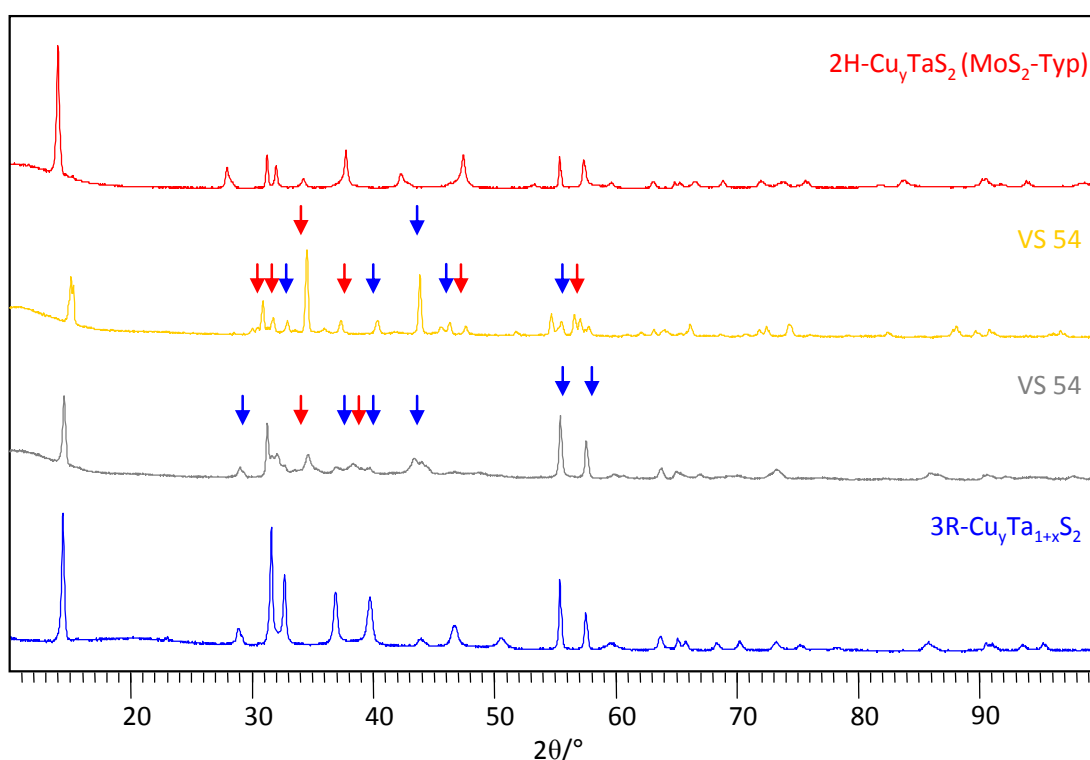
Die Probe VS 54 wurde mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.16}\text{Ta}_{1.044}\text{S}_2$ bei der Temperatur von 1223 K und einer Reaktionsdauer von 6 Tagen synthetisiert. Wie schon in Kap. 3.1.1 beschrieben, koexistieren die Phasen $2\text{H-Cu}_y\text{TaS}_2$ (MoS_2 -Typ) und $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bei dieser Zusammensetzung und Temperatur nebeneinander.

Die Befunde der Phasenanalyse der so separierten Teile der Probe VS 54 (gold- und silberfarbige Teil) sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Analyse der Pulverdiffraktogrammen der Probe VS 54

Probe	Gitterparameter [pm]		2H-Cu _y TaS ₂	3R-Cu _y Ta _{1+x} S ₂
	Phase 1	Phase 2	Phase 1 [%]	Phase 2 [%]
VS 54 (goldfarbig)	a = 332.6(4) c = 1306.6(1)	a = 332.7(9) c = 1850.6(9)	51	49
VS 54 (silberfarbig)	a = 331.7(3) c = 1309.3(5)	a = 332.8(5) c = 1839.9(7)	39	61

Abbildung 27 stellt die Pulverdiffraktogramme der separierten Teilbereiche - der Gold- und Silberdomäne dar. Die Pfeile zeigen die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den beiden Phasen 2H und 3R in den Pulverdiffraktogrammen der separierten Bereiche der Probe VS 54.



**Abbildung 27: Pulverdiffraktogramme der Probe VS54 – „Gold- und Silberdomäne“
im Vergleich mit der Phase 2H (oben, rot) /3R (unten, blau)**

3.1.3 Strukturermittlung

Das Muster des Pulverdiffraktogramms zeigt starke Ähnlichkeiten zu dem Beugungsdiagramm der bereits bekannten Phase $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ($c = 1801.41(13)$ pm) [88], bzw. $3R\text{-TaS}_2$ ($c = 1829$ pm [9], $c = 1790$ pm [10]). Der Unterschied zwischen den beiden Modellen ist in den zusätzlichen Ta-Atomen zu finden, die in der Struktur von $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ im Bereich zwischen TaS_2 -Schichten trigonal antiprismatisch S-koordiniert vorliegen. Für die Entwicklung eines Strukturmodells der Phase $3R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurde die Strukturlösung von $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ [88] benutzt.

Bei der Anpassung des bekanntem Strukturmodells konnte man direkt beobachten, dass die Reflexlagen zu kleineren Winkeln verschoben sind, was einer Dilatation der Elementarzelle entspricht. Der Gitterparameter c wurde deutlich größer. Die Indizierung der Phase $3R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist in Abbildung 28 aufgetragen (Probe VS 62).

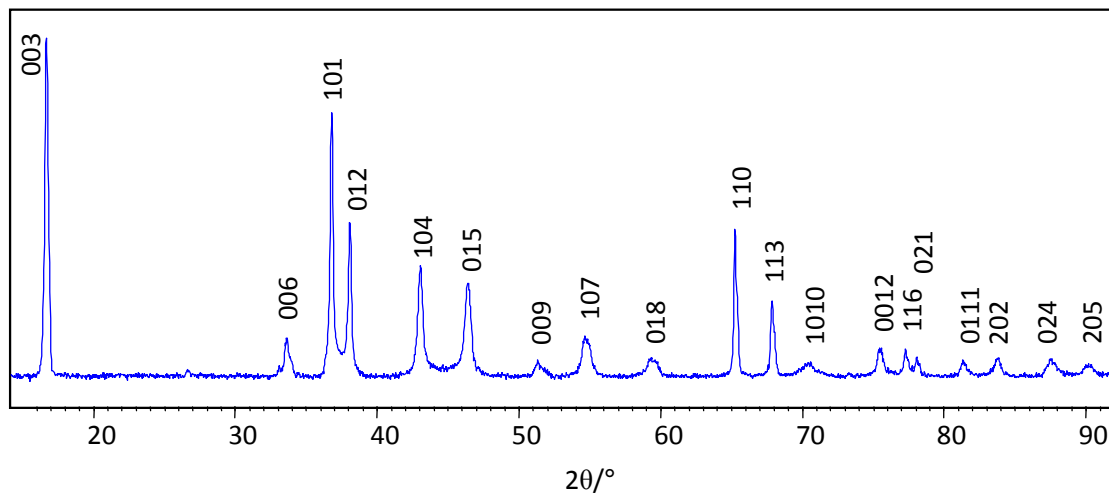


Abbildung 28: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $3R\text{-Cu}_{0.13(7)}\text{Ta}_{1.05(4)}\text{S}_2$ (VS 62)
(kleiner Peak bei $\approx 26^\circ$ ist dem Ta_2O_5 zugeordnet)

In der Raumgruppe $R3m$ (160) wurde das Strukturmodell gefunden und Struktur der Phase $3R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ gelöst.

Die Annahmen für dieses Strukturmodell sind, dass Bereiche zwischen TaS_2 -Schichten statistisch sowohl von Ta- als auch Cu-Atomen besetzt sind. Aufgrund der Atomgröße wird angenommen, dass die T_d -Lücken mit Cu-Atomen besetzt sind, zusätzliche Ta-Atome sind in den O_h -Lücken lokalisiert. Aufgrund der Geometrie der Polyeder und statistischer Besetzung der Cu-Atome kann angenommen werden, dass zwei benachbarte kantenverknüpfte Tetraeder nie gleichzeitig besetzt sind.

Die zwei kristallographisch unabhängigen S-Lagen wurden zuerst verfeinert, dann die zusätzlichen Ta-Atomlagen. Die Atomlage von Cu wurden durch Differenz-Fouriersynthese gefunden und verfeinert, die Annahme bezüglich der ausschliesslichen Besetzung der Tetraederlücken durch Cu konnte dadurch bestätigt werden. Die Zusammensetzung und die Auslenkungsparameter (U_{iso}) wurden frei verfeinert. Alle Parameter der Verfeinerung finden sich in Tabelle 6. Die Angaben über Lageparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter in Tabelle 7 zu finden.

Die Analyse der Restelektronendichte zeigt keine weiteren Maxima, die noch sinnvollen Atomlagen entsprechen konnten.

Tabelle 6: Parameter der Verfeinerung von 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂

Röntgenographisch ermittelte Zusammen- setzung	Cu _{0.11(7)} Ta _{1.05(2)} S ₂ (VS 55)	Cu _{0.13(7)} Ta _{1.05(4)} S ₂ (VS 62)	Cu _{0.15(1)} Ta _{1.05(6)} S ₂ (VS 109)
Nominale Zusammensetzung/ Reaktionsbedingung	Cu _{0.16} Ta _{1.044} S ₂ (6T/1223 K)	Cu _{0.247} Ta _{1.045} S ₂ (12T/1333 K)	Cu _{0.15} Ta _{1.05} S ₂ (45T/1223 K)
Molare Masse M [g · mol ⁻¹]	261.9	263.6	264.8
Raumgruppe (Nr.)	<i>R3m</i> (160)	<i>R3m</i> (160)	<i>R3m</i> (160)
Gitterparameter [pm]	<i>a</i> = 331.88(1) <i>c</i> = 1838.7(6)	<i>a</i> = 332.27(1) <i>c</i> = 1859.7(3)	<i>a</i> = 332.46(7) <i>c</i> = 1860.1(6)
Volumen V [10 ⁶ pm ³]	175.3(9)	177.8(1)	178.0(6)
Dichte ρ _{rö} [g · cm ⁻³]	7.01	7.04	7.52
Anzahl der Formel- einheiten Z	3	3	3
Strahlung	Cu Kα	Co Kα	Cu Kα
Messbereich, Schrittweite / 2θ [°]	10 - 100, 0.026	10 - 100, 0.026	10 - 100, 0.026
Profilfunktion	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Legendre Polynome	10 U = 0.79(3)	10 U = 0.0	10 U = 0.36(9)
Koeffizienten der Halbwertsbreite	V = -0.97(6) W = 0.30(7) L _x = 25.85(5)	V = 0.0 W = 0.019(1) L _x = 19.83(9)	V = -0.56(4) W = 0.07(2) L _x = 12.74(2)
Profilskala	0.87(9)	0.89(1)	0.46(7)
GOF	0.0239	0.0248	0.0242
R _p	0.0407	0.0329	0.0325
R _{wp}	0.0623	0.0513	0.0692
Restelektronendichte min./max. [e/Å ³]	-6.61/ 6.32 (69 pm von Ta1)	-3.49/ 6.79 (73 pm von Ta1)	-3.65/ 6.27 (76 pm von Ta1)

Die Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurde reproduzierbar hergestellt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen die Pulverdiffraktogramme der Proben VS 62 und VS 109 und die Rietveld-Verfeinerung des Pulvers (Pulverdiffraktogramm der Probe VS 55 befindet sich in der Kap.3.1.7) unter Angabe der entsprechenden Gitterparameter.

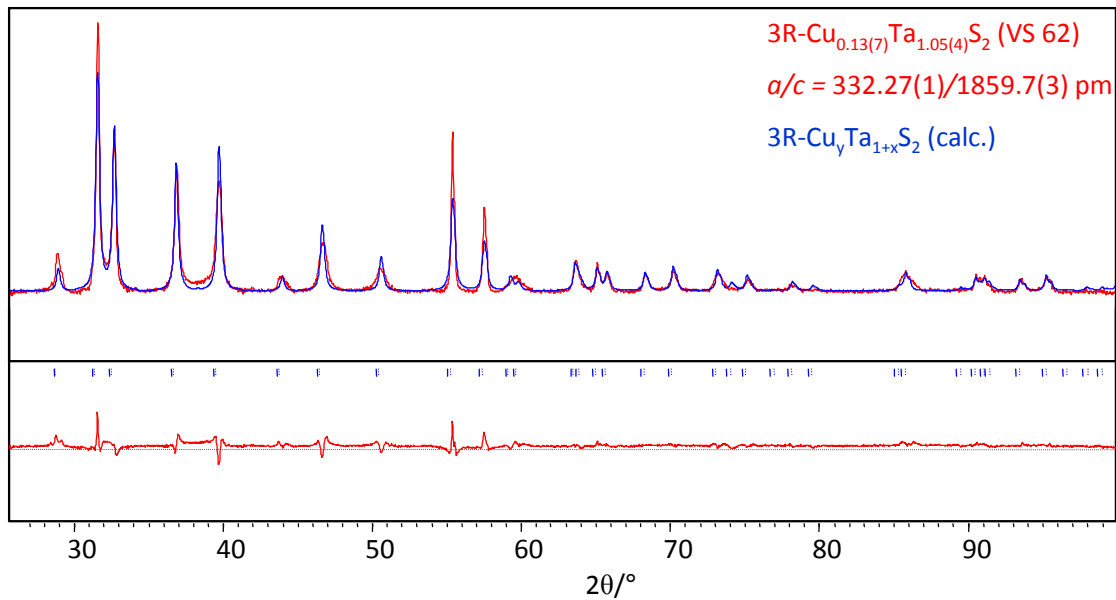


Abbildung 29: Pulverdiffraktogramm von $3\text{R-Cu}_{0.13(7)}\text{Ta}_{1.05(4)}\text{S}_2$ (VS 62); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

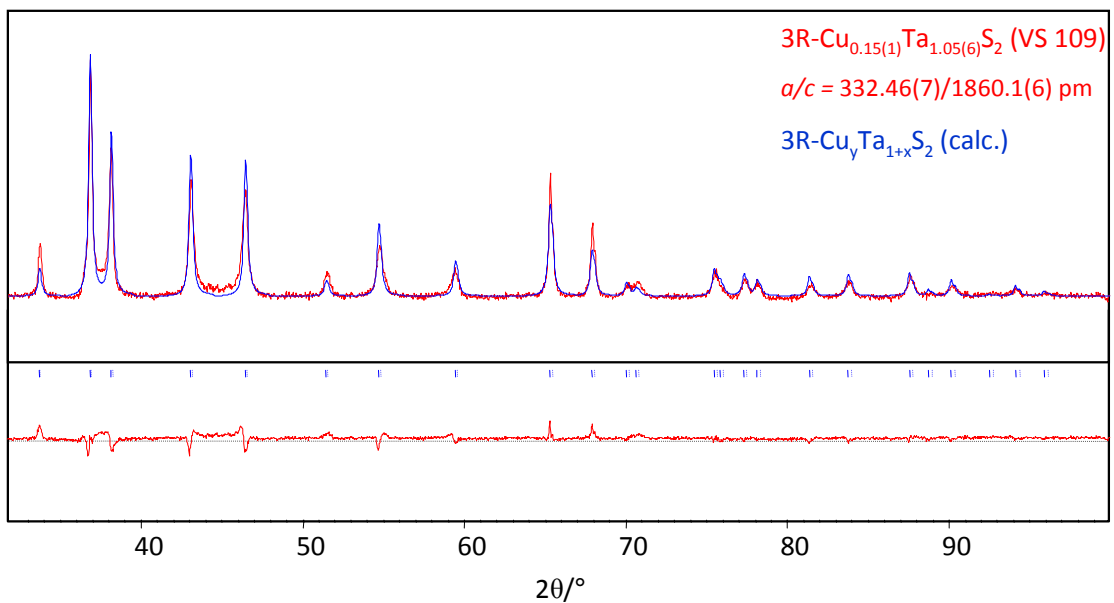


Abbildung 30 : Pulverdiffraktogramm von $3\text{R-Cu}_{0.15(1)}\text{Ta}_{1.05(6)}\text{S}_2$ (VS 109); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

Tabelle 7: Lageparameter, Besetzungsfaktoren (f) und isotrope Auslenkungsparameter von 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂

Atom	z			f			U _{iso} /Å ²		
	VS55	VS62	VS109	VS55	VS62	VS109	VS55	VS62	VS109
Ta1 ^{a)}		0			1		0.0328(6)	0.0887(1)	0.0452(9)
Ta2 ^{a)}	0.8371(6)	0.8313(3)	0.8410(7)	0.05(2)	0.05(4)	0.05(6)	0.0691(8)	0.0036(8)	0.0183(9)
Cu ^{a)}	0.1263(4)	0.1260(2)	0.1266(3)	0.11(7)	0.13(7)	0.15(1)	0.0616(6)	0.0173(4)	0.0415(1)
S1 ^{a)}	0.2397(8)	0.2467(1)	0.2363(4)		1		0.0725(5)	0.0593(1)	0.0816(3)
S2 ^{a)}	0.4323(1)	0.4104(1)	0.4253(3)		1		0.0712(2)	0.0519(9)	0.0958(1)

^{a)} Punktsymmetrie: 3a: 3m, 0 0 z

3.1.4 Strukturbeschreibung

Die Struktur von 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ leitet sich von der Struktur des Polytyps 3R-Ta_{1+x}S₂ ab.

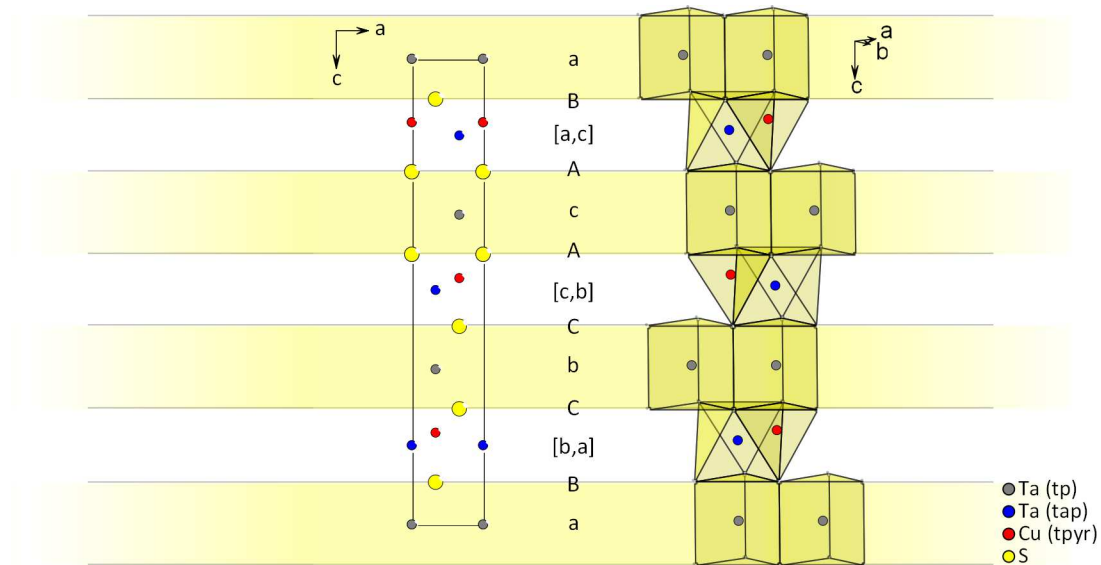


Abbildung 31: Struktur von 3R- Cu_{0.15(1)}Ta_{1.05(6)}S₂ (VS 109)

**Links: Projektion aus der [010] Richtung, Mitte: Stapelabfolge,
Rechts: Polyederdarstellung**

Das Grundmotiv wird aus drei TaS₂-Schichten gebildet.

In VS 62 zeigen die trigonal prismatisch koordinierten Ta-Atome mit $d(\text{Ta1-S1})_{\text{tp}} = 250.5(1) \text{ pm}$ und $d(\text{Ta1-S2})_{\text{tp}} = 239.4(7) \text{ pm}$ vergleichbare Werte zu $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (247.3 pm) [88].

In jedem Zwischenschichtbereich (Polymorph der 1. Stufe) befinden sich zusätzliche trigonal antiprismatisch S-koordinierte Ta-Atome, $d(\text{Ta2-S1})_{\text{tap}} = 245.1(2) \text{ pm}$ und $d(\text{Ta2-S1})_{\text{tap}} = 251.6(6) \text{ pm}$ (223 pm und 259 pm in $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$). Die trigonalen Antiprismen sind mit trigonalen Prismen der benachbarten TaS_2 -Schichten flächenverknüpft.

Die Struktur von $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bietet zwei unterschiedliche Abstände zwischen den Ta-Atomen benachbarter Schichten: $d_1(\text{Ta1-Ta2}) = 313.6(8) \text{ pm}$ für die Ta-Atome, deren Koordinationspolyeder flächenverknüpft sind und somit auf einer gedachten Geraden parallel zu c liegen und $d_2(\text{Ta1-Ta2}) = 361.3(6) \text{ pm}$ zwischen Ta1 und Ta2 Atomen, die in Schichtrichtung um $\frac{1}{3}$ versetzt sind.

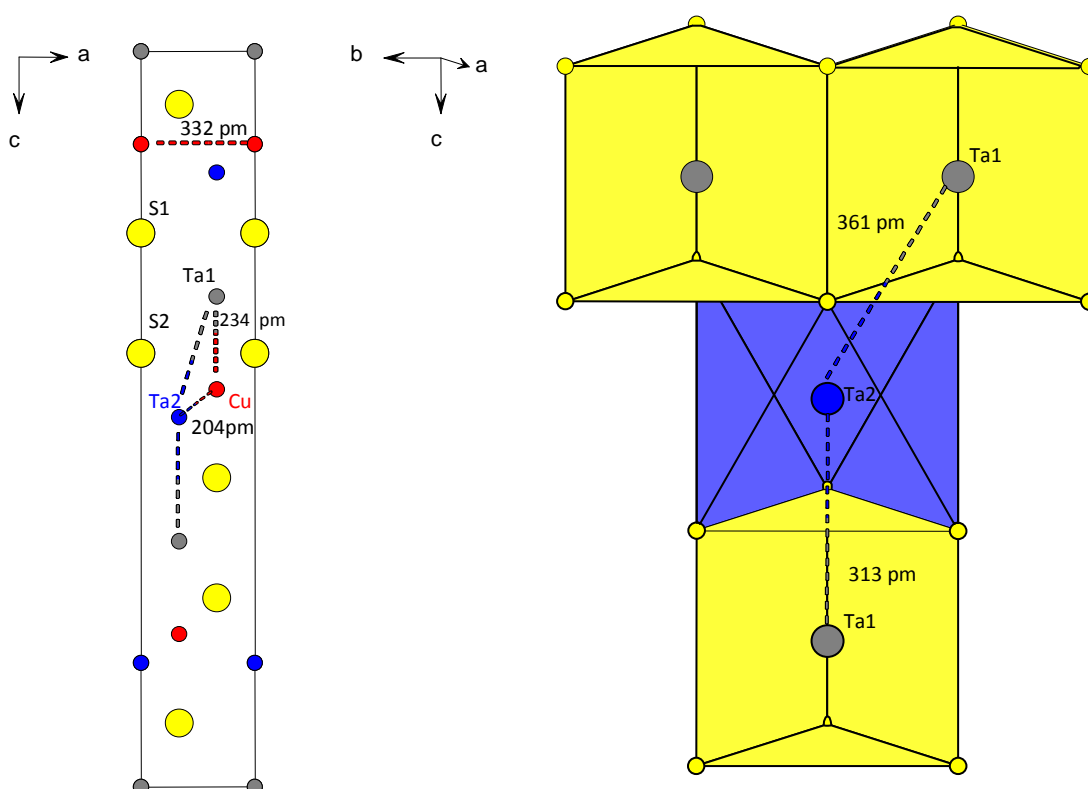


Abbildung 32: Graphische Darstellung von M-M Abständen in $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 62)

Außer dem zusätzlichen Ta befinden sich in jedem Zwischenschichtbereich auch Cu-Atome, welche die Tetraederlücken besetzen. Diese sind trigonal pyramidal S-koordiniert und befinden sich nicht im Zentrum der Pyramide, was sich in zwei unter-

schiedlichen Cu-S-Abständen äussert, $d(\text{Cu-S1}) = 224.4(8) \text{ pm}$ und $d(\text{Cu-S1}) = 212.3(2) \text{ pm}$.

Die kurzen Abstände zwischen Cu und Ta innerhalb der teilbesetzten Zwischenschicht $d(\text{Ta2-Cu}) = 204.8(7) \text{ pm}$ lassen sich von Cu- und Ta-Atomen wie folgt erklären. Die T_d - und O_h -Lücken sind mit den Atomen statistisch besetzt, es ist davon auszugehen, dass zwei benachbarte Polyeder nicht gleichzeitig besetzt sind.

Die S-S-Abstände im trigonalen Antiprisma und der trigonalen Pyramide sind $d(\text{S1-S2})_{\text{tpyr/tap}} = 369.2(2) \text{ pm}$. Der Abstand im trigonalen Prisma ist $d(\text{S1-S2})_{\text{tp}} = 304.4(4) \text{ pm}$ und entspricht der Höhe $h(\text{TaS}_2)$ der Tantaldisulfid-Schichten. Die Höhe der teilbesetzten Zwischenschicht $h(\text{Cu}_y\text{Ta}_x\text{S}_2) = 315.5 \text{ pm}$.

Alle Abstände sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Charakteristische Abstände [pm] in $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

			$d_{(\text{VS } 55)}$	$d_{(\text{VS } 62)}$	$d_{(\text{VS } 109)}$
Ta1	S1	3x	257.5(7)	250.5(1)	263.4(3)
	S2	3x	264.2(8)	239.4(7)	257.1(6)
	Cu	1x	232.3(1)	234.3(3)	235.5(7)
	Ta2	1x	299.4(2)	313.6(8)	295.6(3)
	Ta2	3x	367.4(2)	361.3(6)	376.9(5)
Ta2	S1	3x	230.1(3)	245.1(2)	243.5(2)
	S2	3x	232.3(9)	251.6(6)	245.6(5)
	Cu	3x	208.1(1)	204.8(7)	211.5(2)
Cu	S1	1x	208.5(9)	224.4(8)	204.0(6)
	S2	3x	198.1(1)	212.3(2)	202.4(8)
	Cu	6x	331.8(8)	332.2(7)	332.4(7)
S1	S2	1 x (tp)	354.0(3)	304.4(4)	351.5(6)
	S2	3 x (tap)	322.1(2)	369.2(2)	330.0(5)
	S2	3 x (tpyr)	322.1(2)	369.2(2)	330.0(5)

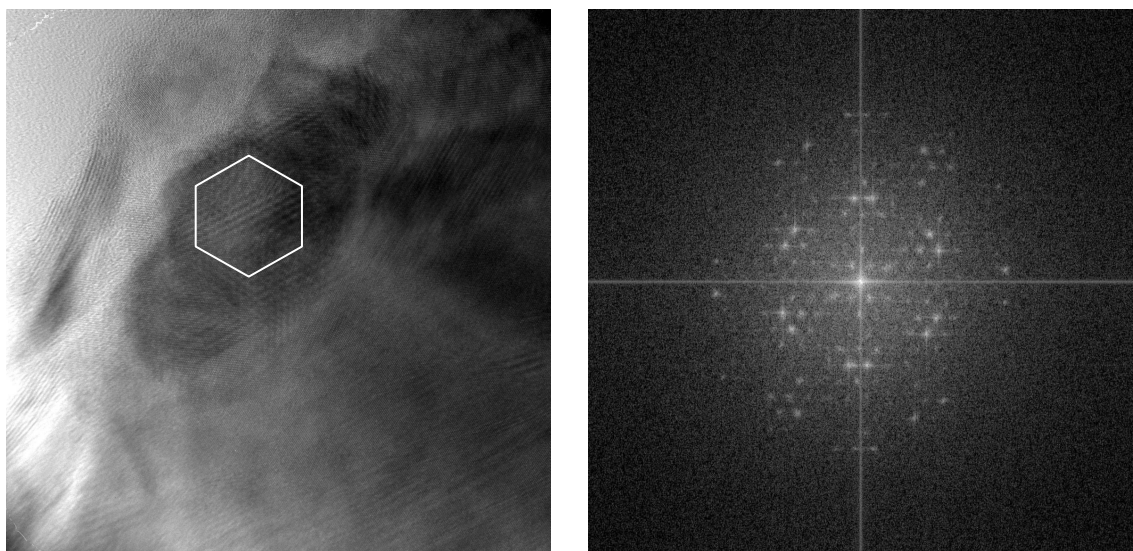
Die Proben von $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase wurden für Deintercalationsexperimente verwendet. Die Ergebnisse der Deintercalation werden in Kapitel 4.6 diskutiert.

3.1.5 Transmissionselektronenspektroskopische Untersuchungen

Die Probe VS 109 wurde im Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Ta}} : n_{\text{S}} = 0.15 : 1.05 : 2$ unter Zugabe von Iod (15 mg) in der Quarzglasampulle synthetisiert. Die Ampulle wurde in einem Hochtemperaturofen über einen Zeitraum von 45 Tagen bei einem Temperaturgradienten zwischen $T_1 = 1195 \text{ K}$ und $T_2 = 1223 \text{ K}$ belassen. Auf der heißeren Seite der Ampulle bildete sich dabei mikrokristallines Pulver. Auf der kälteren Seite der Quarzglasampulle bildeten sich graue hexagonale Plättchen mit starkem metallischen Glanz. Die so entstandenen Kristalle der Probe VS 109 wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht und als Kristalle von 2H- und 6R-Polytypen identifiziert. Das mikrokristalline Pulver entspricht der Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (Kap. 3.1.3).

Um die der Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ weiter zu untersuchen, wurden Aufnahmen am TEM erstellt. Das mikrokristalline Pulver wurde auf dem Träger beschichtet und untersucht. Das Problem dieser Methode für das System Cu-Ta-S besteht darin, dass die Kristalle nicht dünn genug sind, um einzelne Schichten untersuchen zu können.

Dennoch gelang es, wie in Abbildung 33 zu sehen ist, mehrere Aufnahmen am TEM zu analysieren.



**Abbildung 33: TEM-Aufnahme (Probe VS 109); 82.9 nm x 82.9 nm, 16-Bit (links),
Fourier-Transformation des gezeichneten Sechsecks (rechts)**

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, im Fall qualitativ guter Aufnahmen direkt die lokale Symetrie und Anordnung innerhalb der TaS_2 -Schichten und im Zwischenschichtbereich beobachten und untersuchen zu können.

3.1.6 Rasterelektronenspektroskopische Untersuchungen

Es fand eine ausführliche Untersuchung der Morphologie von Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ mittels REM statt. Abbildung 34 zeigt die typische Aufnahme von mikrokristallinem Pulver der Probe VS 109. Zu sehen sind die charakteristischen hexagonalen Plättchen mit metallischem Glanz, die häufig zusammengewachsen sind. An den Kantenflächen ist das typische Phänomen des Aufbaus einer Schichtstruktur zu erkennen.

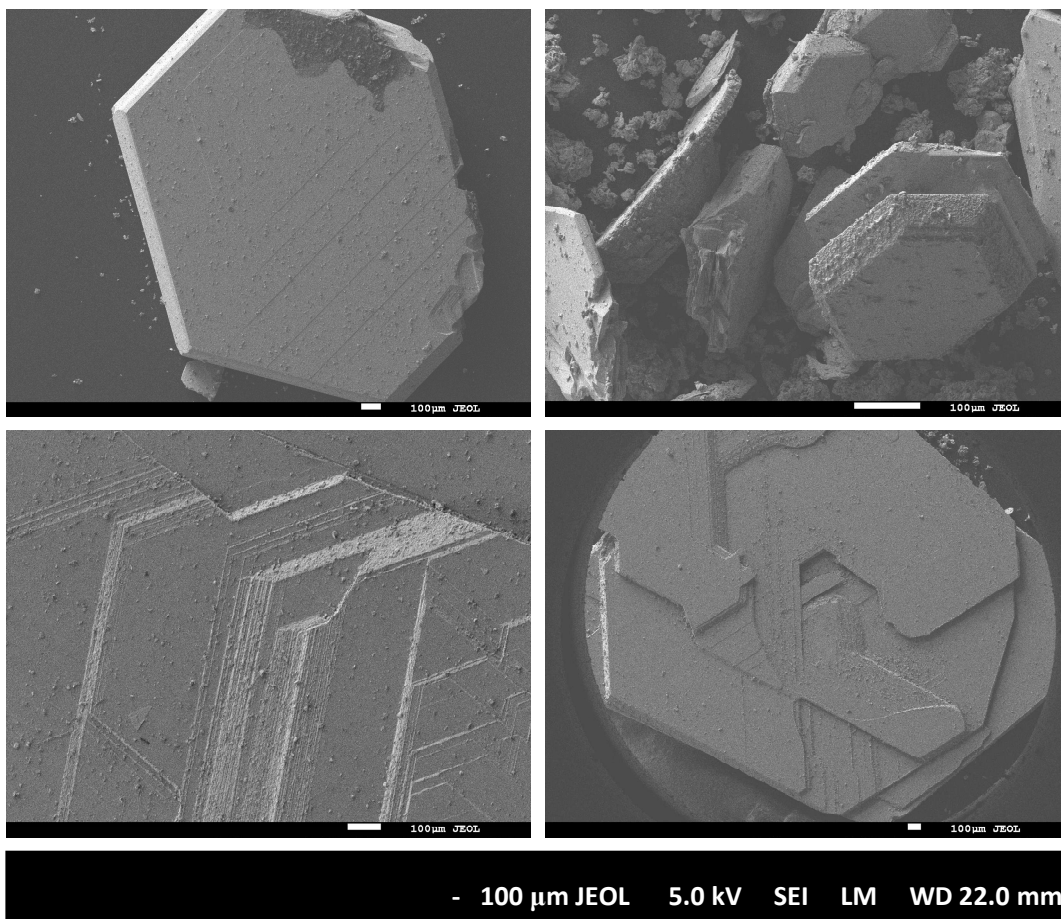


Abbildung 34: REM- Aufnahme des Kristalls und mikrokristallinen Pulver von der Probe VS 109

3.1.7 Elektrische Widerstandsmessung

Die Messungen des elektrischen Widerstands wurden für die Proben VS 55 und VS 62 der 3R-Phase im Temperaturbereich von 40 K bis 300 K durchgeführt. Während der Messung wird die Stromstärke konstant gehalten ($I \sim 5$ mA), die physikalische Messgröße ist die Spannung (U). Die Werte für den elektrischen Widerstand und spezifischen elektrischen Widerstand ergeben sich aus dem Ohmschen Gesetz und der Geometrie des Kristalls (s. Kap. 2.2.9).

Alle Messdaten aus der elektrischen Widerstandsmessung befinden sich im Anhang.

Bei der Probe VS 55 erreicht der spezifische Widerstand bei 300 K $3.02 \text{ m}\Omega\text{cm}$ und ist bei 40 K auf $2.61 \text{ m}\Omega\text{cm}$ reduziert (zum Vergleich: bei $6\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ beträgt der spezifische Widerstand bei 300 K $1.95 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [85], bei $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bei 300 K $1.17 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [85]).

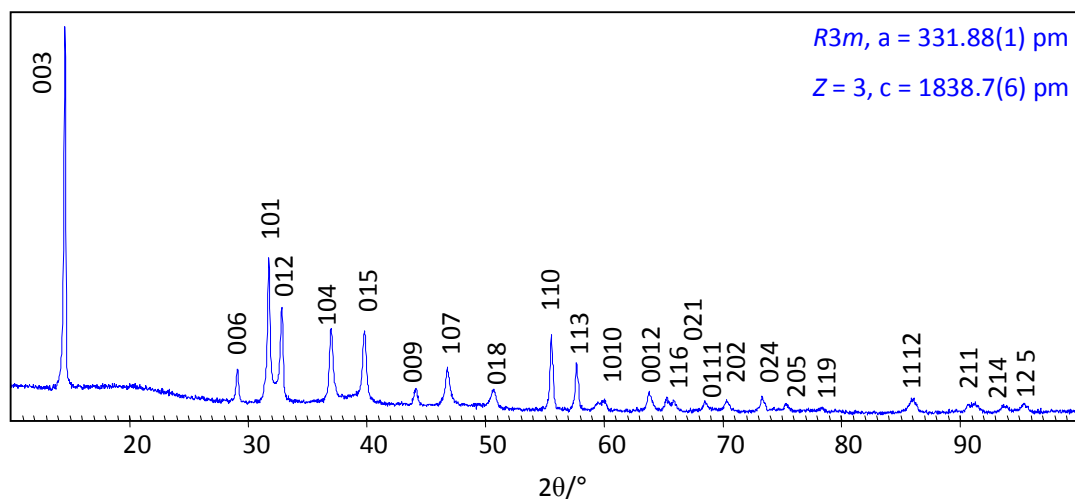


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm der Probe VS 55 mit Indizierung der Reflexen

Der Verlauf deutet auf metallisches Verhalten der Verbindung hin. In Abbildung 36 (VS 55) wurden die gemessenen Widerstände beim Aufheizen und Abkühlen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei einer Temperatur nahe bei 90 K ist eine Diskontinuität zu beobachten; eine strukturelle Umwandlung könnte eine mögliche Ursache für diesen Verlauf sein.

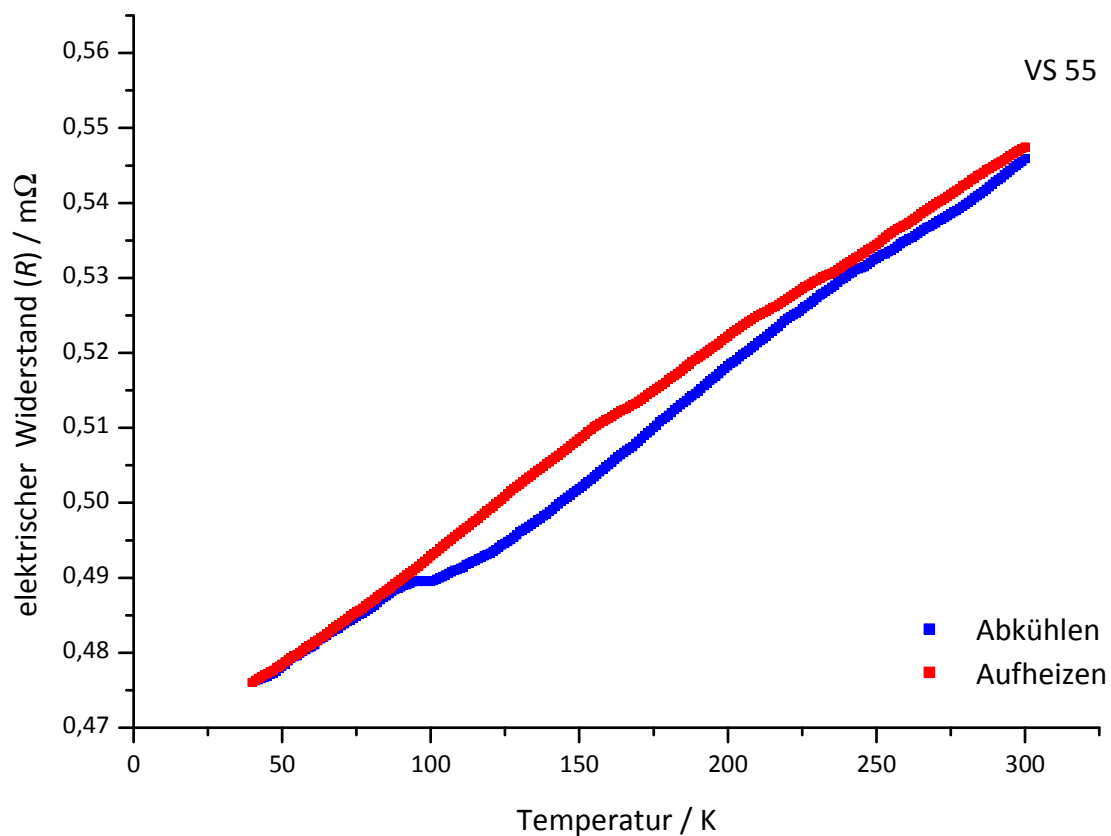


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit des gemessenen Widerstands von $3R-Cu_yTa_{1+x}S_2$ (VS 55), gemessen am Pulverpressling (Abstand innerer Kontakte- 0.3 cm, Höhe und Breite des Presslings- 0.075 cm, 0.021 cm; Stromstärke- 5 mA)

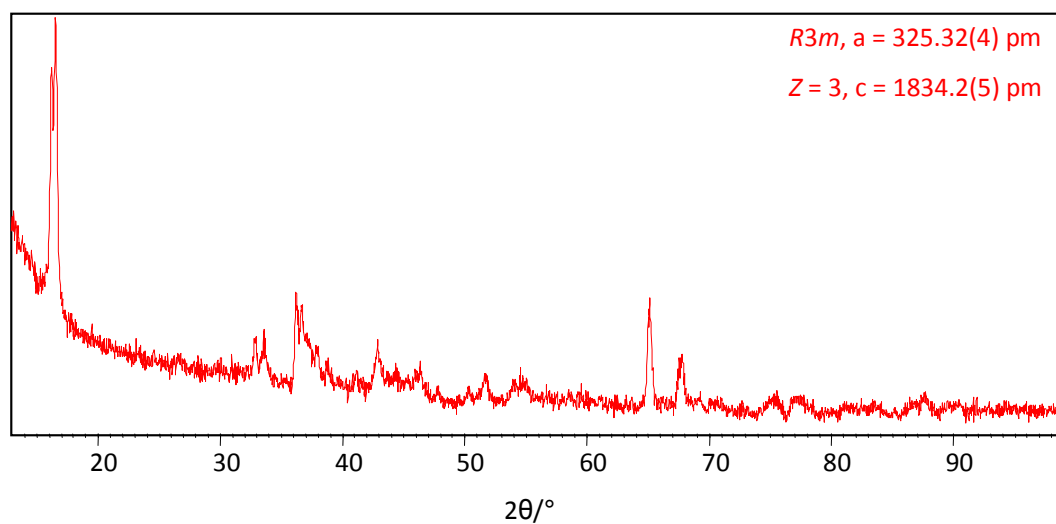


Abbildung 37: Pulverdiffraktogramm der Probe VS 55 nach dem elektrischen Widerstandsmessung

3.2 Die Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂

Über die Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ wurde erstmalig in der Doktorarbeit von K. Bohnen berichtet [28]. Die Phase wird als isostrukturell zu den Niobphasen 4H-Cu_yNb_{1+x}S₂ bezeichnet [89]. Es wurden die Gitterparameter für Cu-arme ($a = 332.35(7)$ pm, $c = 2487.7(8)$ pm) und Cu-reiche ($a = 332.90(1)$ pm, $c = 2499.1(1)$ pm) Phasen dieses Typs beschrieben. Die Phasenbreite von 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ wurde erneut von W. Yan in seiner Diplomarbeit systematisch untersucht [85].

Zielsetzung war die Herstellung und Charakterisierung der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ und mikrokristalliner Pulver als Ausgangsmaterial für die Herstellung binärer Phasen durch anschließende Deintercalationsexperimente. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, mikrokristalline Proben einer 4H-Phase phasenrein zu synthetisieren, welche die Zusammensetzung Cu_{0.23(6)}Ta_{1.09(1)}S₂ besitzt.

Im Weiteren konnte ein Einkristall sehr guter Qualität gefunden werden. Die hohe Qualität des Einkristalls ermöglichte eine außergewöhnlich präzise Einkristallstrukturanalyse, mit der der Kristall als 4H-Cu_{0.26(4)}Ta_{1.086(5)}S₂ charakterisiert werden konnte. Die Ergebnisse werden in Kap. 3.2.3 beschrieben.

Außergewöhnlich hierbei ist, dass dieser Kristall die bisher größte Elementarzelle eines 4H-Polytyps besitzt, obwohl er nach bisherigem Kenntnisstand im mittleren Existenzbereich der Phase 4H anzusiedeln ist.

3.2.1 Phasenanalyse und Existenzbereich der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂

Bezüglich Cu- und Ta-Gehalt wurde von Bohnen folgendes Existanzgebiet angegeben:

$$0.19 \leq y < 0.3 \quad \text{Cu-Gehalt}$$

$$0.08 \leq x \leq 0.10 \quad \text{Ta-Gehalt}$$

Es wird vermutet, dass die Phase mit den Polytypen 6H-, 6R-Cu_yTa_{1+x}S₂ und 2H-Cu_yTa_{1+x}S₂ koexistiert. Nahezu fremdphasenfreie Präparate von 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ wurden von Yan mit der Zusammensetzung von $0.24 \leq y \leq 0.26$ und $0.09 \leq x \leq 0.11$ erhalten. Weiter berichtet Yan von Satellitenreflexen, welche bei 2θ -Werten von 37.5° , 38.8° , 47.3° und 49.4° (Cu-K α -Strahlung) auftreten und nicht der 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ Phase zugeordnet werden konnten. Yan berichtet auch von drei Mischphasen, die sich zusätzlich als Nebenphasen zu 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ Phase bilden:

- Ta-arme ($x \leq 0.09$) - 2H-Cu_yTaS₂ (MoS₂-Typ)(GP: a/c : 334 pm/1314 pm)
- Cu-arme ($y \leq 0.24$) - 6H-Cu_yTa_{1+x}S₂ (GP: a/c : 331.8(1) pm/3687.8(8) pm)
- S-arme ($y \geq 0.26, x \geq 0.11$) - 6R-Cu_yTa_{1+x}S₂ (GP: a/c : 329.8(1) pm/3834.3(9) pm)

3.2.2 Darstellung

Die Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ konnte erfolgreich aus den Elementen im Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Ta}} : n_{\text{S}} = 0.24 : 1.09 : 2$ in der Quarzglasampulle unter Zugabe von geringen Mengen Iod (1-2 mg/cm³) als Mineralisator synthetisiert werden. Die Ampullen wurden in einem Hochtemperaturofen verbracht und über einen Zeitraum von 5 Tagen bei $T = 1333 \text{ K}$ belassen. Hexagonale Plättchen mit metallischem Glanz bildeten sich auf der kälteren Seite der Quarzglasampulle (Abbildung 38).

Mikrokristallite der Probe VS 80 mit der nominalen Zusammensetzung Cu_{0.24}Ta_{1.09}S₂ konnten als Phase 4H_e (Kap.4.3) identifiziert werden. Es wurde deutliches Kristallwachstum in der Probe festgestellt (Abbildung 38), mehrere dieser so entstandenen Kristalle wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Der Grossteil der Kristalle stellte sich dabei als dem 2H-Polytyp zugehörig heraus. Der Einkristall VS 80e konnte der Phase 4H zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse befinden sich in der Kap. 3.2.3.

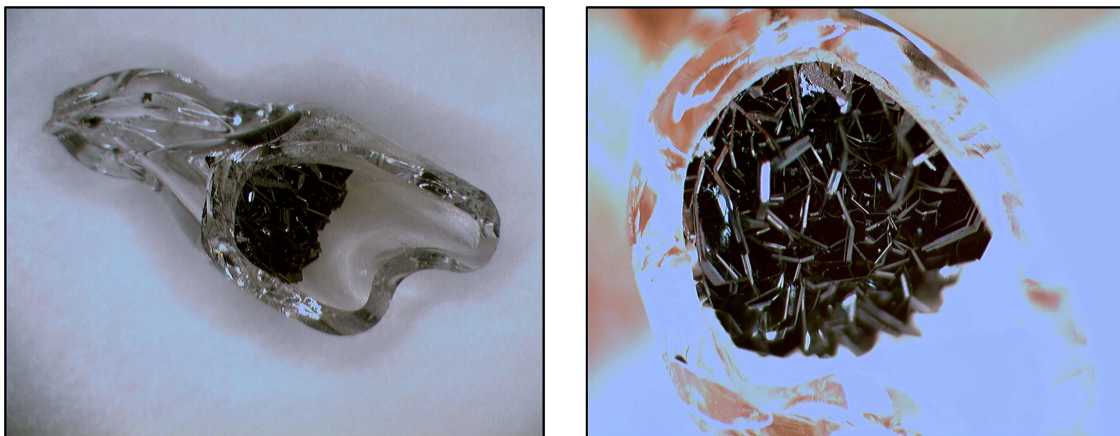


Abbildung 38: Kristallzucht bei der Herstellung der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ (Probe VS 80)

3.2.3 Strukturanalyse aus Einkristalldaten

Der gezüchtete Kristall VS 80e ist mit der Methode der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert worden. Es wurden unabhängig voneinander zwei Datensätze des Kristalls VS 80e mittels *IPDS I* (Kap. 2.2.2) gesammelt. Dabei waren keine Überstruktureflektre zu erkennen.

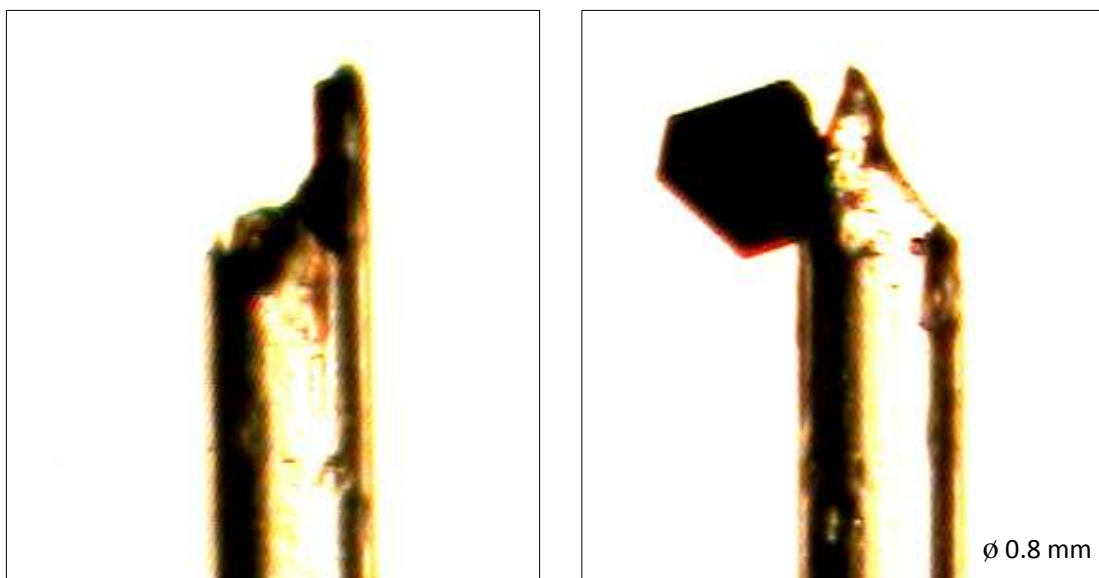


Abbildung 39: Photoaufnahme (*IPDS I*) vom Kristall VS 80e auf der Spitze einer Quarz-Kapillare, die auf einem Goniometerkopf vorzentriert wurde

Die Absorptionskorrektur, Bestimmung der Raumgruppe, Modellsuche und die Verfeinerung wurden mit den so gewonnenen Daten realisiert (die Details zu verwendeten Programmen befinden sich in Kap. 2.2.2).

Zuerst wurden die Lageparameter der Ta-Atome und S-Atomen der TaS₂-Teilstruktur bestimmt. Im folgenden wurden die Lageparameter der zusätzlichen Ta- und Cu-Atome der Zwischenschichtbereiche über Differenz-Fourieranalyse bestimmt. Dabei erfolgte die Annahme, dass die trigonal antiprismatischen Lücken ausschliesslich von Tantal (nicht von Ta und Cu) besetzt sind.

Im Fall polarer Raumgruppen ist der Vergleich der beiden möglichen Orientierungen der Struktur zur polaren Achse unverzichtbar [90]. Die Verfeinerung des Flack-Parameters [91] zeigte, dass der Kristall VS 80e nicht inversionsverzwillingt ist.

Die Messdaten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 9 aufgetragen, die kristallografischen Daten finden sich in Tabelle 10.

Tabelle 9: Meßtechnische und kristallographische Daten von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e)

Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	$\text{Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e)
Molare Masse M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	277.16
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3mc$ (186)
Gitterparameter [pm]	$a = 332.88(8)$ $c = 2526.0(7)$
Temperatur [K]	293
Volumen V [10^6pm^3]	242.40(11)
Dichte $\rho_{\text{rö}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7.72
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Kristallgröße [mm^3]	0.06 x 0.07 x 0.011
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo $K\alpha$
lin. Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	52.69
Messbereich / θ [$^\circ$]	3.23 - 30.19 $^\circ$ $-4 \leq h \leq 4$
Indexbereich	$-4 \leq k \leq 4$ $-34 \leq l \leq 34$
Vollständigkeit der Daten	94.7 %
Transmission: min. / max.	0.0225 / 0.3159
Absorptionskorrektur	Numerisch
GoF	1.085
Anzahl der Reflexe: gesamt/symmetrieunabhängig	3787 / 368; $R(\text{int}) = 0.0480$
$R_{\text{int}}(F)$, $R_{\text{int}}(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0343/ 0.1034
Anzahl der Variablen	29
$R(F)$, $wR(F^2)$, ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$)	0.0449/ 0.1349
Extinktionskoeffizient	0.023(3)
Restelektronendichte min./max. [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]	-2.195 (41 pm von Ta3) 8.036 (9 pm von Ta1)

Tabelle 10: Lageparameter, Besetzungsfaktoren, isotrope Auslenkungsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{11}=U_{22}=2U_{12}$; $U_{13}=U_{23}=0$) von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e)

Atom ¹⁾	Lage ¹⁾	z	f	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	U_{11}	U_{33}
Ta1	2a	0	1	80(5)	58(5)	126(7)
Ta2	2b	0.2393(1)	1	78(5)	57(5)	119(7)
Ta3	2b	0.1090(5)	0.173(2)	170(4)	120(4)	260(7)
Cu1 ²⁾	2b	0.3521(14)	0.24(4)	190(9)		
Cu2 ²⁾	2a	0.3867(17)	0.28(4)	310(11)		
S1	2a	0.1766(6)	1	70(2)	10(2)	190(5)
S2	2a	0.3021(6)	1	100(2)	70(3)	160(5)
S3	2b	0.4378(5)	1	90(2)	80(3)	110(1)
S4	2b	0.5622(5)	1	110(2)	110(3)	115(6)

1) Punktsymmetrien: 2a: 3m., 0 0 z, 2b: 3m., $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z

2) Atome Cu1/Cu2: isotrope Verfeinerung

3.2.4 Strukturbeschreibung

Das Strukturmotiv der untersuchten Phase $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ besteht aus vier TaS_2 -Schichten, in denen Tantal trigonal prismatisch von Schwefel umgeben ist. Es gibt je zwei unterschiedliche TaS_2 -Schichten, die abwechselnd übereinander gestapelt sind. Aufgrund der Symmetrie der Elementarzelle liegt Ta nicht zwingend in der Mitte der Schicht $d(\text{Ta1-S3})_{\text{tp1}} = 248.2(7)$ pm und $d(\text{Ta1-S4})_{\text{tp1}} = 248.3(8)$ pm. In der zweiten Schicht sind $d(\text{Ta2-S1})_{\text{tp2}} = 248.9(9)$ pm und $d(\text{Ta2-S2})_{\text{tp2}} = 249.3(9)$ pm. Im Rahmen der Standardabweichung kann Ta in den TaS_2 -Schichten damit im trigonalen Prisma zentriert angesehen werden. Der charakteristische Ta-S-Abstand im trigonalen Prisma ist damit 2 pm größer als der für die Phase $4\text{H-Cu}_{0.19}\text{Ta}_{1.08}\text{S}_2$ publizierte Wert $d(\text{Ta-S})_{\text{tp}} = 246.7$ pm [28]. Die S-S-Abstände in der TaS_2 -Schicht betragen $d(\text{S3-S4})_{\text{tp1}} = 314.2(4)$ pm und $d(\text{S1-S2})_{\text{tp1}} = 316.9(8)$ pm und entsprechen der Schichtdicke der entsprechenden TaS_2 -Schichten.

In jedem zweiten Zwischenschichtbereich der TaS_2 -Schichten befinden sich statistisch verteilt zusätzliche Ta-Atome, was bedeutet, dass es sich hierbei um ein Polymorph der 2. Stufe handelt. Die Ta-Atome der Zwischenschicht sind trigonal antiprismatisch von je sechs Schwefelatomen koordiniert und teilen sich eine gemeinsame Fläche mit den TaS_6 -Prismen der benachbarten Schichten. Die Ta-Atome der Zwischenschicht sind aus

dem Zentrum des Antiprismas ausgelenkt, was in zwei unterschiedlichen Abständen von je drei S-Atomen $d(\text{Ta3-S4})_{\text{tap}} = 225.7(1) \text{ pm}$ und $d(\text{Ta3-S1})_{\text{tap}} = 257.1(3) \text{ pm}$ resultiert. Die S-S-Abstände im trigonalen Antiprisma sind $d(\text{S1-S4})_{\text{tap}} = 347.1(6)$. Die Höhe der teilbesetzten Zwischenschicht beträgt $h(\text{Ta}_x\Box\text{S}_2) = 289.0 \text{ pm}$.

Die Cu-Atome der Phase $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e) besetzen statistisch die Tetraederlücken der verbleibenden zwei Zwischenschichten und sind trigonal pyramidal S-koordiniert. Die CuS_4 -Tetraeder besitzen eine gemeinsame Fläche mit den TaS_6 -Prismen der TaS_2 -Teilstruktur. Das Cu ist hierbei von einer Tetraederspitze weiter entfernt, es werden zwei Cu-S-Abstände gefunden, $d(\text{Cu1-S3})_{\text{tpyr1}} = 216(4) \text{ pm}$ (1x) und $d(\text{Cu1-S2})_{\text{tpyr2}} = 230(2) \text{ pm}$ (3x). Die Cu-S-Abstände der zweiten Cu-Lage sind $d(\text{Cu2-S2})_{\text{tpyr1}} = 214(5) \text{ pm}$ (1x) und $d(\text{Cu2-S3})_{\text{tpyr2}} = 232(2) \text{ pm}$ (3x). Die S-S-Abstände in der trigonalen Pyramide sind $d(\text{S2-S3})_{\text{tpyr}} = 392.9(5) \text{ pm}$. Die Höhe der Cu-teilbesetzten Zwischenschicht ist $h(\text{Cu}_y\Box\text{S}_2) = 342.8 \text{ pm}$.

Alle S-S-Abstände liegen im Bereich der van-der-Waals-Abstände, vergleichbar zur Phase $6\text{R-Cu}_x\text{M}_{1+y}\text{S}_2$ [30] mit den charakteristischen Abständen für $d(\text{S-S})_{\text{tap}} = 366.7(5) \text{ pm}$ und $d(\text{S-S})_{\text{tpyr}} = 394.0(9) \text{ pm}$; für die Phase $4\text{H-Cu}_{0.19}\text{Ta}_{1.08}\text{S}_2$ wurden von Bohnen [28] die Abstände $d(\text{S-S})_{\text{tap}} = 342.3 \text{ pm}$ und $d(\text{S-S})_{\text{tpyr}} = 389.3 \text{ pm}$ ermittelt. In der Tabelle 11 sind alle Abstände aufgelistet. Abbildung 41 repräsentiert die Struktur von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ und ihre Polyederdarstellung.

Die kurzen Abstände $d(\text{Cu1-Cu2}) = 211.1(2) \text{ pm}$ lassen sich mit der statistischen Besetzung von Cu-Atomen erklären. Durch die statische Besetzung der T_d -Lücken mit Cu-Atomen sind die formal zu kurzen Abstände so zu interpretieren, dass zwei benachbarte kantenverknüpfte Tetraeder nicht gleichzeitig besetzt sind.

Der bislang kürzeste bekannte Abstand zwischen zwei Cu-Atomen, $d(\text{Cu-Cu}) = 235 \text{ pm}$, wurde in anderen Verbindungsklasse - in einem Komplex $[\text{Cu}(\text{tolylNNNNNtolyl})]_3$ beobachtet [92]. Andere, vergleichbar kurze Abstände zwischen zwei Cu-Atomen wurden ebenfalls in Komplex-Verbindungen gefunden.

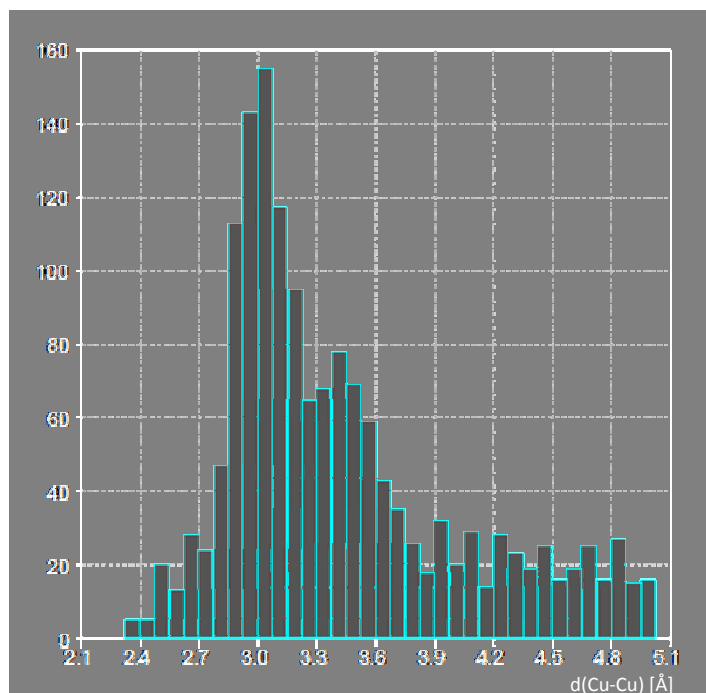


Abbildung 40: Histogramm der beobachteten Cu-Cu Abstände

In $[\text{Cu}(\text{H}_5\text{L}_1)]_2^+$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_2)]_2^+$ (H_5L_1 : tris[(*N'*-*tert*-butylureayl)-*N*-ethyl]amine, (H_2L_2): 1-(*tert*-butyl-amino-carbonyl)-2,2-dimethylaminoethane) ist $d(\text{Cu-Cu}) = 239 \text{ pm}$ [93] und im Komplex $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dpnpy})_3\text{-(CH}_3\text{CN)}][\text{ClO}_4]_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ $d = 244.9(2) \text{ pm}$ [94]. Recherchierte und gefundene Cu-Cu Abstände sind in Abbildung 40 in Form eines Histogramms aufgezeichnet [95].

Tabelle 11: Charakteristische Abstände [pm] in $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e)

Ta1	S3	3x	248.2(7)
	S4	3x	248.3(8)
	Cu2	1x	286(4)
	Ta3	3x	332.8(8)
Ta2	S1	3x	248.9(9)
	S2	3x	249.3(9)
	Cu1	1x	285(4)
	Ta3	1x	329.0(2)
Ta3	S1	3x	257.1(3)
	S4	3x	225.7(1)
Cu1	S2	3x	230(2)

	S3	1x	216(4)
	Cu2	3x	211.1(2)
Cu2	S2	1x	214(5)
	S3	3x	232(2)
S1	S2	1x	316.9(8) (tp)
	S4	3x	347.1(6) (tap)
S2	S3	3x	392.9(5) (tpyr)
S3	S4	1x	314.2(4) (tp)

In der Struktur von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e) sind die teilbesetzten Ta-Lagen von vier Ta-Atomen der benachbarten TaS_2 -Schichten umgeben. Die Abstände sind $d(\text{Ta3-Ta1}) = 332.8(8) \text{ pm}$ (3x) und $d(\text{Ta3-Ta2}) = 329.0(2) \text{ pm}$ (1x) und sind vergleichbar zu den in $4\text{H-Cu}_{0.19}\text{Ta}_{1.08}\text{S}_2$ beobachteten Abständen $332.2(4) \text{ pm}$ und $321.8(5) \text{ pm}$ [28].

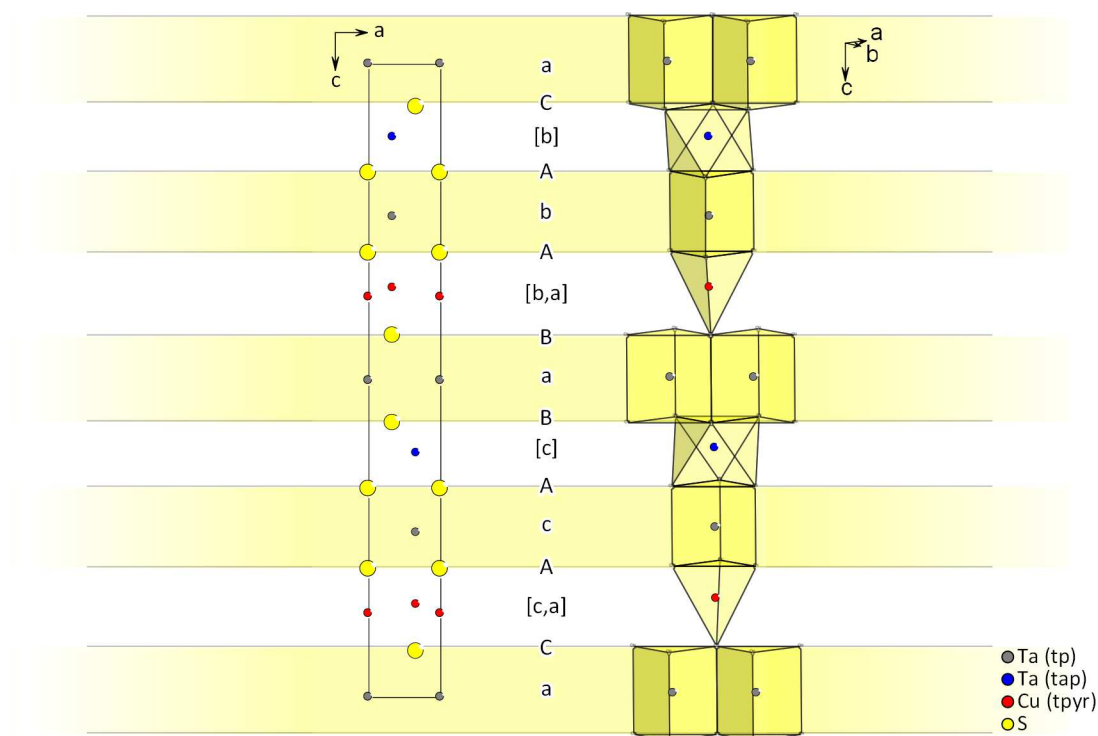


Abbildung 41: Struktur von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e)

Links: Projektion aus der $[010]$ Richtung, Mitte: Stapelabfolge, Rechts: Polyederdarstellung

Die Pulverproben der 4H-Phase wurden röntgenographisch charakterisiert und weiter für Deintercalationexperimente verwendet. Um binäre 4H-Tantaldisulfide aus ternären 4H-Kupfertantaldisulfiden via Deintercalation herzustellen, sollte man die ternären Precursoren möglichst phasenrein und mit der genauen Zusammensetzung synthetisieren. Phasenreine Proben ließen sich vollständig deintercalieren – dies bedeutet, dass einer der wichtigsten Schritte bei der Analyse von $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ die Bestimmung der Reinheit, Zusammensetzung und Homogenität ist. Die Analytik der so untersuchten Pulverproben von $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wird daher im folgenden detailliert beschrieben.

3.2.5 Strukturermittlung aus Pulverdaten

Es ist in Rahmen dieser Arbeit gelungen, sehr reine mikrokristalline Proben der Phase $4\text{H-Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$ zu synthetisieren. So zeigt zum Beispiel das Diffraktogramm der Pulverprobe VS 17 eine aussergewöhnlich hohe Qualität und ist frei von den bislang immer beobachteten Fremdreflexen bei $2\theta = 37.5^\circ, 38.8^\circ$.

Als Ausgangspunkt für die Verfeinerung der mikrokristallinen Pulverprobe (VS 17) wurde das Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e) verwendet. Die Anpassung mit den Modellparametern wurde Problemlos durchgeführt (Parameter der Verfeinerung von $4\text{H-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17) befinden sich in der Tabelle 12). Das Diffraktogramm weist neben den Reflexen der Phase $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ intensitätsschwache Fremdreflexe auf, welche sich in der Phasenanalyse als geringe Verunreinigungen von Kupferiodid identifizieren liessen. Bemerkenswert ist, dass im Diffraktogramm der Probe VS 17 keine Satellitenreflexe bei 2θ -Werten von 37.5° und 38.8° auftreten, die sowohl von Yan [85] als auch Bohnen [28] beobachten wurden.

Die Daten der Pulvermessung an Probe VS 17 wurden mit dem Programm Jana2006 ausgewertet (Kap. 2.2.1). In der Anpassung konnten die z -Lageparameter aller Atome und die Auslenkungsparameter (B_{iso}) die Ta-Atome unabhängig voneinander verfeinert werden, die Auslenkungsparameter der Atome Cu und S wurden atomsortenabhängig gekoppelt verfeinert. Die Besetzungsfaktoren der teilbesetzten Atome (Ta3, Cu1 und Cu2) wurden ebenfalls verfeinert (s. Tabelle 13).

Tabelle 12: Parameter der Verfeinerung von $4\text{H-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17)

Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	$\text{Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17)
Molare Masse M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	276.5(4)
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3mc$ (186)
Gitterparameter [pm]	$a = 332.42(1)$ $c = 2496.8(1)$
Volumen V [10^6pm^3]	238.9(4)
Dichte $\rho_{\text{rö}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7.67
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Strahlung	Cu $K\alpha$
Messbereich, Schrittweite / 2θ [$^\circ$]	10 - 100, 0.026
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Legendre Polynome	10
Koeffizienten der Halbwertsbreite	$W = 1.652(7)$ $L_x = 11.20(3)$
Profilskala	0.5439(8)
GOF	0.0272
R_p	0.0488
$R_{(\text{obs})}$	0.0516
wR_p	0.0613
Restelektronendichte min./max. [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	-3.28
	2.74 (166 pm zu Ta2, 133 pm zu Ta3)

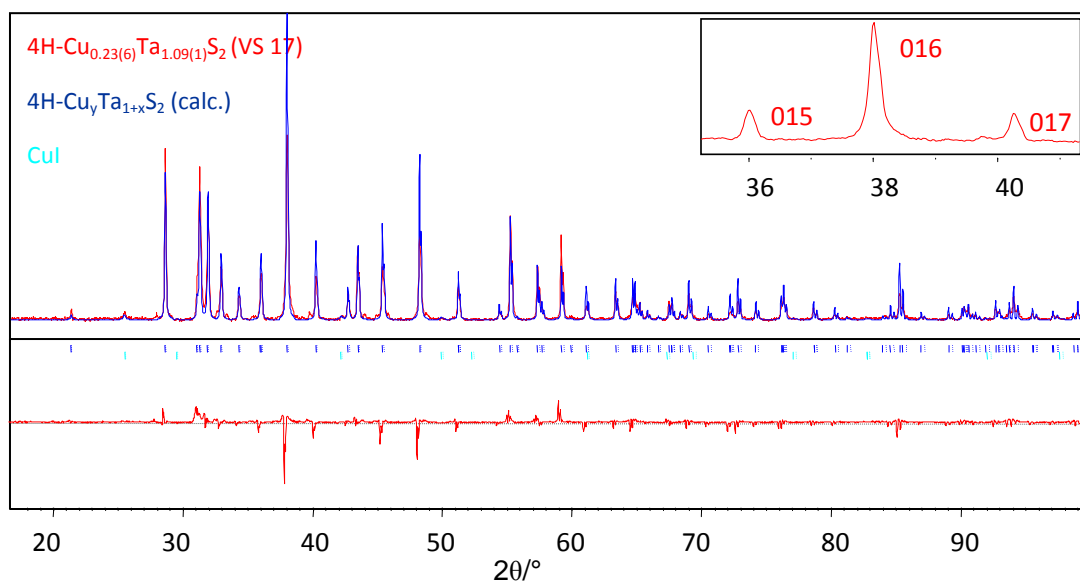


Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm von $4\text{H-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17, GP: 332.42(1)/2496.8(1) pm); (gemess.- rot, berechnet – blau, CuI - türkis, Differenzdiffraktogrammen (rot)); Vergrößert: Reflex 0 1 6, ohne Satellitenreflexe

Die grafische Darstellung des Röntgenpulverdiffraktogramms der Probe VS 17 (Abbildung 42) zeigt die Überlagerung gemessener und berechneter Daten. Der vergrößerte Teil des Diffraktogramms (oben rechts) zeigt detailliert die Reflexe 0 1 5, 0 1 6 und 0 1 7 (im Bereich $36^\circ < 2\theta < 41^\circ$). Der Reflex 0 1 6 zeigt keine Satellitenreflexe.

Tabelle 13: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (f) von $4\text{H-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17)

Atom ^{a)}	Lage ^{a)}	z	f	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Ta1	2a	0	1	0.0417(3)
Ta2	2b	0.2387(3)	1	0.0303(7)
Ta3	2b	0.1188(9)	0.18(1)	0.0463(3)
Cu1	2b	0.3512(2)	0.22(9)	0.0248(7)
Cu2	2a	0.3755(6)	0.24(2)	0.0248(7)
S1	2a	0.1730(6)	1	0.0421(7)
S2	2a	0.3005(8)	1	0.0421(7)
S3	2b	0.4312(1)	1	0.0421(7)
S4	2b	0.5609(8)	1	0.0421(7)

^{a)} Punktsymmetrien: 2a: 3m., 0 0 z, 2b: 3m., $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$

3.2.6 Vergleich der interatomaren Abstände von Einkristall- und Pulverdaten

Zum Vergleich der interatomaren Abstände werden die Einkristalldaten von $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ (VS 80e) mit den Pulverdaten von $\text{Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (VS 17) verglichen (Tabelle 14). Die aus Pulverdaten erhaltenen Cu-S-Abstände $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr}} = 187.2(2)$ pm und $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr}} = 236.9(3)$ pm zeigen im Vergleich zu den Abständen im Einkristall (VS 80e) $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr1}} = 214(5)$ pm und $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr2}} = 232(2)$ pm deutliche Unterschiede. Im Einkristall ist die trigonale Pyramide gegenüber der mikrokristallinen Probe gestreckt.

Die TaS_2 -Schichten weisen ebenfalls Unterschiede zwischen Einkristall und mikrokristallinen Proben auf. Die Dicke der trigonal prismatisch TaS_2 -Schichten nimmt beim Einkristall für Ta1 mit $d(\text{S3-S4}) = 314.2(4)$ pm und Ta2 mit $d(\text{S1-S2}) = 316.9(8)$ pm gegenüber der mikrokristallinen Probe für Ta1(S3-S4) = 324.0(1) pm und Ta2 mit $d(\text{S1-S2}) = 318.3(9)$ ab.

Wie die Ta-S-Abstände in diesen Schichten belegen, ist das trigonal prismatisch S-koordinierte Ta im Einkristall gegenüber der Pulverprobe kaum verzerrt und liegt im Rahmen der Toleranz in der Mitte der TaS_2 -Schicht (für VS 80e sind $d(\text{Ta-S})_{\text{tp}}$: 248.3(8) - 248.2(7) pm und 249.3(9) - 248.9(9) pm). Die Daten der Pulvermessung zeigen, dass vollbesetzte Ta-Atome (Ta1, Ta2) zwei unterschiedliche Abstände zu den trigonal prismatischen S-Atomen in der Nachbarschaft aufweisen. Ta1 (2a) ist aus dem Zentrum des trigonalen Prisma in Richtung Ta3 (2b) gerückt ($d(\text{Ta-S})_{\text{tp}}$: 244.9(7) - 257.5(3) pm), Ta2 (2b) rückt damit von Ta3 (2b) weg ($d(\text{Ta-S})_{\text{tp}}$: 252.4(2) - 246.3(4) pm; tp und tap sind flächenverknüpft).

Die statistisch teilbesetzte Ta3-Position unterliegt hingegen einer deutlichen Verzerrung im Einkristall. Die Ta3-Atome sind trigonal antiprismatisch von sechs Schwefelatomen koordiniert und teilen sich eine Fläche mit den TaS_6 -Prismen. Die Ta-Atome der Zwischenschicht sind aus dem Zentrum des Antiprismas ausgelenkt, was in zwei unterschiedlichen Abständen von je drei S-Atomen resultiert.

In der Tabelle 14 befindet sich ein Vergleich der Abstände der 4H-Phase aus Pulverdaten (VS 17, [85], [96]) und Einkristalldaten ([28], VS 80e).

Tabelle 14: Charakteristische Abstände [pm] in 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂

			d _(VS 17)	d _([85])	d _([96])	d _([28])	d _(VS 80e)
Zusammensetzung:			y~0.23(6)	y~0.40	y~0.25	y~0.19(2)	y~0.26(4)
Cu _y Ta _{1+x} S ₂			x~0.09(1)	x~0.08	x~0.10	x~0.078(3)	x~0.086(5)
Ta1	S4	3x	244.9(7)	253.6(1)	258.2(1)	246.1(3)	248.3(8)
	S3	3x	257.5(3)	255.4(1)	255.7(1)	247.4(3)	248.2(7)
	Cu2	1x	310.6(9)	303.7(1)	291.8(1)	282(2)	286(4)
	Ta3	3x	353.4(8)	341.5(1)	332.3(1)	332.2(4)	332.88(8)
Ta2	S2	3x	246.3(4)	251.3(1)	257.3(3)	246.7(3)	249.3(9)
	S1	3x	252.4(2)	248.0(1)	240.8(2)	246.4(3)	248.9(9)
	Cu1	1x	280.8(5)	285.4(1)	280.1(1)	285(2)	285(4)
	Ta3	1x	299.2(2)	314.9(1)	308.3(1)	321.8(5)	329.0(2)
Ta3	S1	3x	234.7(8)	248.6(1)	241.2(1)	253.9(5)	257.1(3)
	S4	3x	240.2(7)	224.7(1)	224.8(1)	224.4(4)	225.7(1)
Cu1	S2	3x	229.8(3)	228.1(1)	223.0(1)	231(1)	230(2)
	S3	1x	199.7(3)	198.5(1)	199.5(1)	210(2)	216(4)
	Cu2	3x	201.3(3)	202.2(1)	201.6(1)	209.4(6)	211.1(2)
Cu2	S2	1x	187.2(2)	184.5(1)	193.6(1)	214(2)	214(5)
	S3	3x	236.9(3)	234.8(1)	221.2(1)	228.9(9)	232(2)
S1	S2	1x (tp)	318.3(9)	319.2(1)	328.5(1)	310.6(7)	316.9(8)
	S4	3x (tap)	339.3(2)	335.1(1)	325.9(1)	342.3(6)	347.1(6)
S2	S3	3x (tpyr)	378.4(3)	374.6(1)	367.4(1)	389.3(6)	392.9(5)
S3	S4	1x (tp)	324.0(1)	334.2(1)	342.0(1)	311.1(7)	314.2(4)

3.2.7 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Eine hauchdünne Probeschicht (VS17) wurde auf einen mit Kunststoffolie bespannten Kunststoffbehälter aufgebracht (Abbildung 43) und mit einer Rhodium-Röntgenröhre untersucht (*Bruker*, Berlin, Dr. Roald Tagle).



Messbedingungen: Mikrofokusröhre mit Polykapillar-Optik, Fokusgröße < 25 μm , bei 50 kV und 200 μA und einem Druck von 20 mbar. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe der Fundamentalparameter-basierten Software. Die Ergebnisse werden in Atom-% dargestellt.

Abbildung 43: Videobild der gemessenen Probe VS17 ($4\text{H-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$, Kap. 3.2.5)

In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die Spektren der $\mu\text{-RFA}$ -Analyse dargestellt. Neben den Elementen Cu, Ta, S ist die Anwesenheit von Rh-Linien zu beobachten, welche durch die verwendete Rhodium-Röntgenröhre verursacht wird.

Jeder Peak des Spektrums wurde Ta (rot), Cu (grün) oder S (blau) zugeordnet. In diesem Energiebereich treten die charakteristischen S-K- Linien (KL_2 und $KL_3 \sim 2.31/2.46$ keV), Cu-K,L- Linien (L_3 und $L_2 \sim 0.81/0.83$ keV; KL_2 und $KL_3 \sim 8.03/8.05$ keV; KM_2 und $KM_3 \sim 8.91/8.98$ keV) und Ta-L Linien ($L_xM_y/L_xN_y \sim 7.1\text{-}10.8$ keV) auf.

	abgewogene Zusammen-	REM	M4-Tornado $\mu\text{-RFA}$ *
	setzung	[Atom. %]	[Atom. %]
S	2	67	60
Cu	0.24	6	7
Ta	1.09	28	33

* M4 ohne Berücksichtigung der nicht Unendlichkeit der Probe und der Kanteneffekte

Die durch $\mu\text{-RFA}$ bestimmte Zusammensetzung der Probe VS17 lautet $\text{Cu}_{0.23}\text{Ta}_{1.1}\text{S}_2$ (abgewogene Zusammensetzung: $\text{Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$, durch Pulververfeinerung bestimmte Zusammensetzung: $\text{Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ (Kap. 3.2.5)).

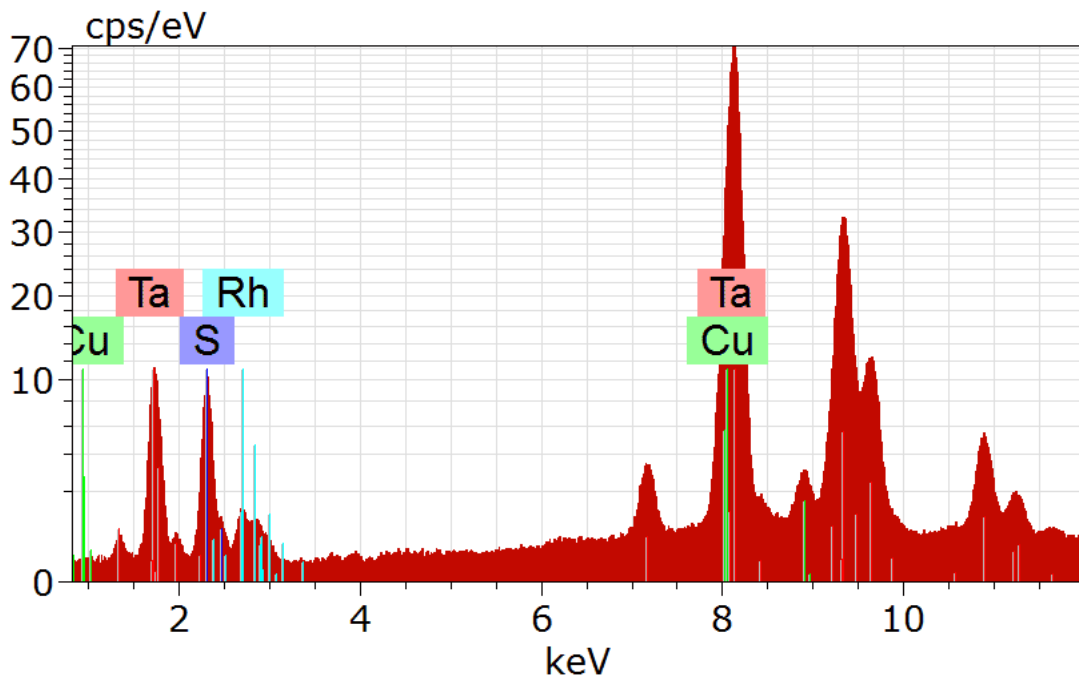


Abbildung 44: Spektrum der Pulverprobe VS17 (Farblinien der Atomen: Ta-rot, Cu-grün, S-blau)

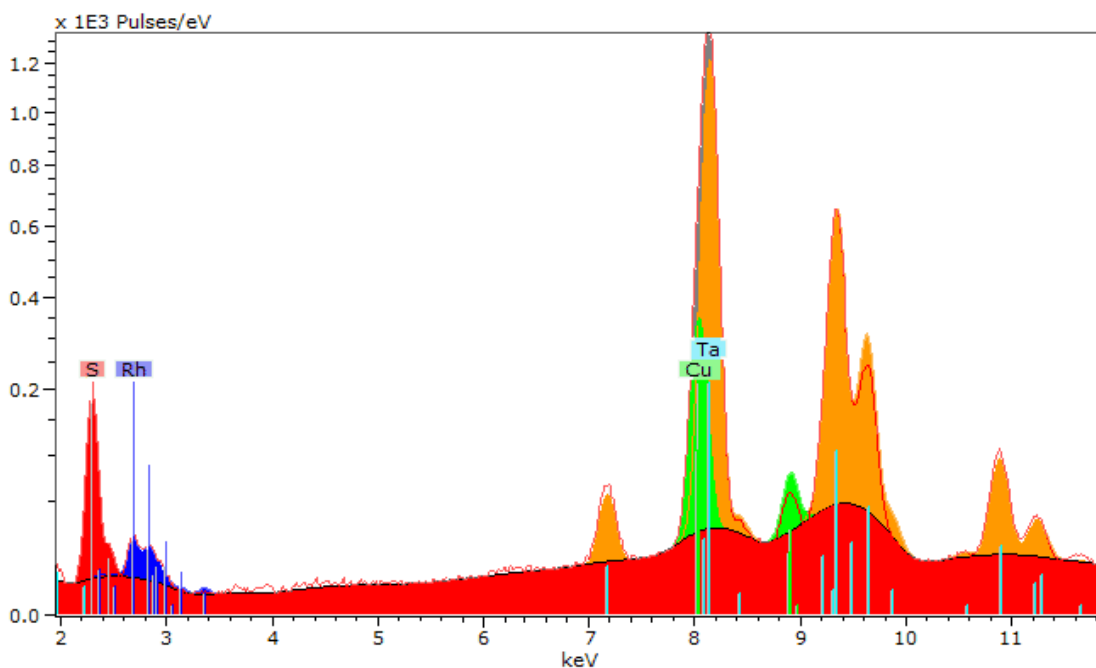


Abbildung 45: Ergebnisse der Entfaltung des Spektrums der Probe mit dem Beitrag eines jeden Elements in einer spezifischen Farbe (Farblinien der Atomen: Ta-türkis, Cu-grün, S-rot)

Mittels μ -RFA konnte eine qualitative und quantitative Analyse durchgeführt werden, die sowohl die Zusammensetzung nach Einwaage und röntgenografische Zusammensetzung der Probe VS 17 im Rahmen der Messgenauigkeit als mikrokristalline Phase $4\text{H-Cu}_{0,23(6)}\text{Ta}_{1,09(1)}\text{S}_2$ bestätigen konnte.

3.2.8 Zusammenfassung

Mikrokristallite der Probe VS 80 mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$ konnten als Phase 4H_e identifiziert werden. Es wurde deutliches Kristallwachstum in der Probe festgestellt, mehrere dieser so entstandenen Kristalle wurden weiter untersucht. Der Grossteil der Kristalle stellte sich dabei als dem 2H-Polytyp zugehörig heraus. Ein Einkristall (VS 80e) konnte als $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ identifiziert werden. Bemerkenswert hierbei ist, dass ein Einkristall (VS 80c), der in der Probe gewachsen ist, als bislang unbekannter Polytyp 9R der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ identifiziert werden konnte, welcher detailliert im folgenden Kapitel 3.3 diskutiert wird.

Der Einkristall VS 80e mit der röntgenografischen Zusammensetzung $4\text{H-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ kann den Cu-reichen 4H-Phasen zugerechnet werden, als Gitterparameter wurden $a = 332.88(8)$ pm und $c = 2526.0(7)$ pm bestimmt. Bislang ist ein Kristall dieses Polytyps nur einmal untersucht worden, allerdings mit einem wesentlich geringeren Cu-Gehalt, die röntgenografische Zusammensetzung wurde dort mit $\text{Cu}_{0.19(2)}\text{Ta}_{1.078(3)}\text{S}_2$ mit $c = 2488.5(5)$ pm angegeben [28]. Beide Einkristalle sind demselben Polytyp 4H_e (Kap. 4.3) zuzuordnen. Die Dilatation von c ist auf den erhöhten Cu-Gehalt zurückzuführen. Es handelt sich um die längsten Gitterparameter, die bislang bei einem 4H-Polytyp beobachtet wurden. Die Dehnung der Elementarzelle bei variablem Cu-Gehalt scheint dabei im Fall von Ta-Verbindungen deutlich größer zu sein als bei isostrukturellen Nb-Spezies [12].

Es ist gelungen, eine mikrokristalline Phase $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ mit hoher Reinheit zu synthetisieren. Eine Besonderheit hierbei ist, dass das Diffraktogramm der Pulverprobe VS 17 die in anderen Arbeiten [28, 85] bislang immer beobachteten Satellitenreflexe ($2\theta = 37.5^\circ, 38.8^\circ$) nicht zeigt.

Abbildung 46 zeigt den Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms einer Probe 4H (VS 80, mit Satellitenreflexen) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm 9R.

Die Phase 9R besitzt die intensitätsstärksten Reflexe 1 0 13 bei 37.4° und 0 1 14 bei 38.3° . Im Pulverdiffraktogramm der Phase 4H treten die Satellitenreflexe bei 37.5° und

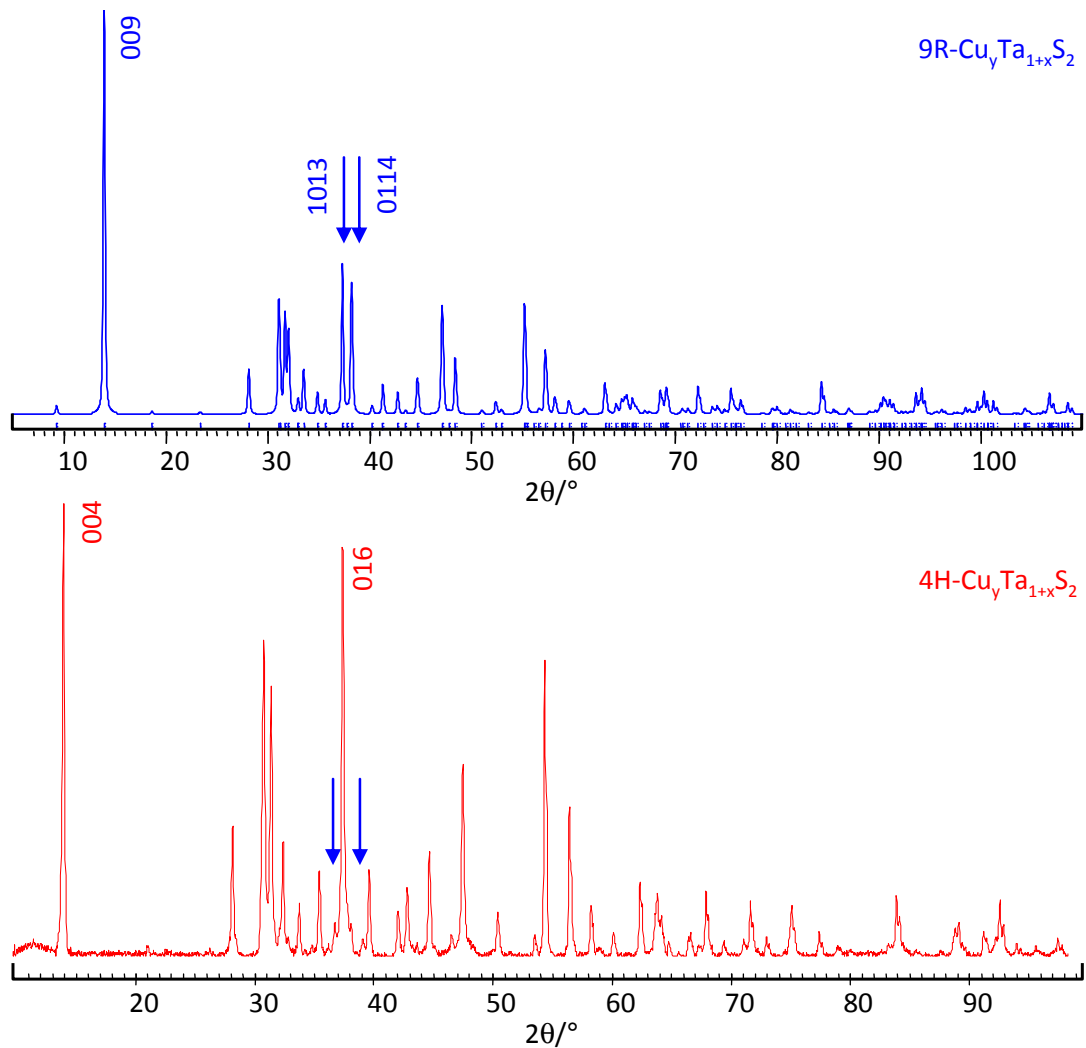


Abbildung 46: Diffraktogramme von 9R (berechnet) und 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ (VS 80)

38.8° auf. Bildet sich bei der Darstellung der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ gleichzeitig auch die Phase 9R, sollten diese beiden Reflexe am deutlichsten zu beobachten sein.

Die zusätzlichen Reflexe, die bei Lemp [96] als nicht einordnungsmögliche beschrieben wurden und bei 47.3° und 49.4° auftreten, lassen sich durch die Annahme der Anwesenheit der 9R-Phase erklären. Im Pulverdiffraktogramm der 4H-Phase befinden sich trotz relativ guter Anpassung noch kleine zusätzliche Reflexe (z. B. bei ~ 47°, 58°, 66°, 76°) die ebenfalls der Phase 9R zugeordnet werden können.

Die Vermutung liegt nahe, dass in der Vergangenheit die Koexistenz der Phase 9R neben der Phase 4H nicht vermutet wurde, weshalb eine erfolgreiche Zuordnung dieser Reflexe bislang nicht in Betracht gezogen wurde.

3.3 Die Phase 9R-Cu_yTa_{1+x}S₂

Aus Pulverproben der Phase 4H_e (Kap. 3.2) wurden Kristalle erhalten, die röntgenografisch untersucht wurden, einem neuartigen Polytyp 9R zuzuordnen sind und im Rahmen der Arbeit reproduzierbar hergestellt wurden (Kristalle VS 4 und VS 80c).

Bislang konnte die Bildung einkristallinen Materials der 9R-Phase lediglich einmal aus Pulverproben von 6H-Cu_yTa_{1+x}S₂ beobachtet worden [28]. Die so entstandenen Kristalle wiesen eine einem deutlich geringeren Cu-Gehalt auf als die in dieser Arbeit synthetisierte Verbindung dieses Polytyps. Im Rahmen der folgenden Kapitel erfolgt ein detaillierter Vergleich des neuartigen mit dem bereits bekannten Polytyp 9R-Cu_yTa_{1+x}S₂.

3.3.1 Darstellung des 9R-Polytyps aus der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂

Bei der Synthese der Phase 4H-Cu_yTa_{1+x}S₂ (Proben VS 4 und VS 80) aus den Elementen im nominalen Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Ta}} : n_{\text{S}} = 0.24 : 1.09 : 2$ bildete sich bei $T = 1333 \text{ K}$ unter Zugabe von Iod ($1\text{--}2 \text{ mg / cm}^3$) als Transportmittel innerhalb von 23 Tagen (VS 4) und 5 Tagen (VS 80) mikrokristallines Pulver der 4H-Phase sowie Kristalle von 9R-Cu_yTa_{1+x}S₂ (weiter gekennzeichnet als VS 4 und VS 80c).

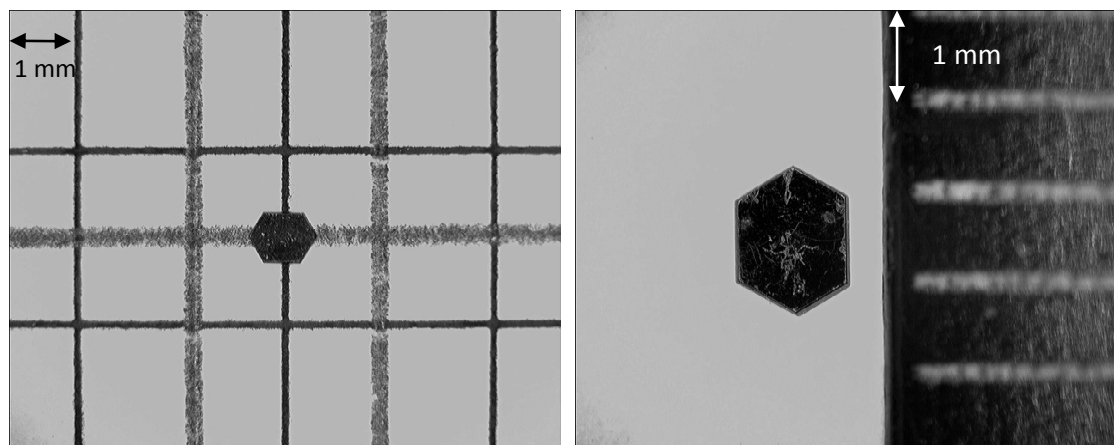


Abbildung 47: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls VS 4

3.3.2 Strukturanalyse

Die gefundenen Kristalle der Phase 9R sind mit der Methode der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert worden. Der Reproduzierbarkeit wegen wurden beide Kristalle je einmal am IPDS I und IPDS 2T gemessen. Zusätzlich wurde am Kristall VS 80c eine

Tieftemperaturmessung bei $T = 100\text{ K}$ mit dem IPDS 2T durchgeführt. Die Details zu den Messgeräten und allgemeinen Messparametern finden sich in Kap. 2.2.2.

Die Strukturanalyse des neuartigen Polytyp 9R wird exemplarisch am Beispiel des Kristalls VS 80c beschrieben, da sich bei den beiden Kristallen (VS 4 und VS 80c) um denselben Polytyp handelt. Die röntgenografische Zusammensetzung des Kristalls VS 80c ist $9\text{R-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$. Die Tieftemperaturmessung an diesem Kristall zeigte gegenüber der Messung unter Normalbedingungen keinerlei Auffälligkeiten und zeigt vergleichbare Gitterparameter:

293 K	100 K
$a = 332.44(1)\text{ pm}$	$a = 332.42(3)\text{ pm}$
$c = 5705.0(4)\text{ pm}$	$c = 5703.1(3)\text{ pm}$

Sowohl bei den Raumtemperaturmessungen wie auch der Tieftemperaturmessung bei der Kristalle waren keine Überstrukturreflexe zu erkennen, was in Abbildung 48 verdeutlicht ist.

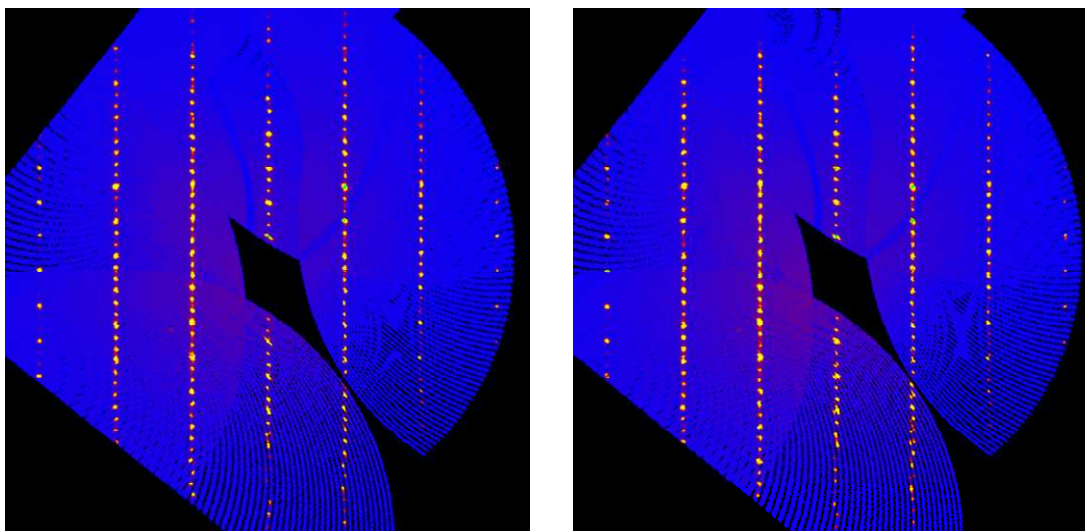


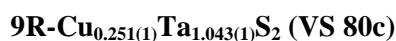
Abbildung 48: Darstellung des Beugungsbilds der $(h2l)$ -Ebene von $9\text{R-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c)

Links: $T = 293\text{ K}$, **Rechts:** $T = 100\text{ K}$

Die Absorptionskorrektur, Bestimmung der Raumgruppe, Modellsuche und die Verfeinerung wurden wie in Kap. 2.2.2 beschrieben realisiert. Zuerst wurden konnten die Reflexe der vollbesetzten Ta- und S-Lagen der TaS_2 -Teilstruktur in der nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $R3m$ indiziert werden. Die Parameter der zusätzlichen Ta- und Cu-

Lagen der Zwischenschichtbereiche wurde über Differenz-Fourieranalyse bestimmt. Dabei erfolgte die Annahme, dass die trigonal antiprismatischen Polyeder ausschließlich von Ta (nicht von Ta und Cu) besetzt sind. Die Messdaten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 15 aufgetragen.

Tabelle 15: Messtechnische und kristallographische Daten der Phase



Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	Cu _{0.251(1)} Ta _{1.043(1)} S ₂ (VS 80c)
Molare Masse M [g · mol ⁻¹]	268.8
Raumgruppe (Nr.)	<i>R3m</i> (160)
Gitterparameter [pm]	<i>a</i> = 332.44(1) <i>c</i> = 5705.0(4)
Volumen V [10 ⁶ pm ³]	546.02(5)
Dichte ρ _{rö} [g · cm ⁻³]	7.359
Anzahl der Formeleinheiten Z	9
Kristallgröße [mm ³]	0.08 x 0.09 x 0.02
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo Kα
lin. Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	50.674
Messbereich / θ [°]	5.36 - 29.99 -4 ≤ h ≤ 4
Indexbereich	-4 ≤ k ≤ 4 -77 ≤ l ≤ 77
Vollständigkeit der Daten	95.6 %
Transmission: min. / max.	0.0542 / 0.3550
Absorptionskorrektur	numerisch
GoF	1.047
Anzahl der Reflexe: gesamt/symmetrieunabhängig	2935 / 507; R(int) = 0.0827
R _{int} (F), R _{int} (F ²) (I > 2σ (I))	0.0250 / 0.0625
Anzahl der Variablen	45
R(F), wR(F ²), (F _o ² > 2σ (F _o ²))	0.0252 / 0.0626
Extinktionskoeffizient	0.0014(2)
Restelektronendichte min./max. [e/Å ³]	-3.226 (63 pm von Ta3) 3.828 (116 pm von Ta2)

Der Vergleich der beiden zur polaren Achse der Struktur möglichen Orientierungen [90] durch Verfeinerung des Flack-Parameters [91] zeigte, dass der Kristall VS 80c nicht inversionsverzwillingt ist.

Die kristallografischen Daten finden sich in Tabelle 16 und Tabelle 17.

Tabelle 16: Lageparameter, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter von $9R\text{-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c)

Atom ¹⁾	z	f	U _{eq} /pm ²
Ta1	0	1	51(1)
Ta2	0.5524(1)	1	59(2)
Ta3	0.7808(1)	1	55(4)
Ta4	0.4958(2)	0.129(4)	74(8)
Cu1	0.0494(4)	0.189(8)	124(5)
Cu2	0.6013(5)	0.176(7)	183(1)
Cu3	0.7311(4)	0.178(5)	100(6)
Cu4	0.9505(2)	0.208(1)	60(5)
S1	0.0870(1)	1	76(1)
S2	0.1414(1)	1	90(3)
S3	0.6392(2)	1	66(4)
S4	0.6940(1)	1	74(8)
S5	0.8585(1)	1	68(4)
S6	0.9132(1)	1	87(1)

1) Wyckoff-Lagen und Punktsymmetrien: 3a , 0 0 z

Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{11}=U_{22}=2U_{12}$; $U_{13}=U_{23}=0$) von $9R\text{-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c)

Atom ¹⁾	U ₁₁	U ₃₃
Ta1	34(3)	84(7)
Ta2	38(8)	99(4)
Ta3	30(7)	104(6)
Ta4	20(3)	183(4)
S1	77(1)	74(4)
S2	88(3)	94(3)
S3	44(1)	111(1)
S4	55(3)	113(8)

S5	33(8)	137(6)
S6	62(1)	136(9)

3.3.3 Strukturbeschreibung

Bislang war ein 9R-Polytyp mit der Zusammensetzung $9\text{R-Cu}_{0.16(2)}\text{Ta}_{1.044(3)}\text{S}_2$ und Gitterparameter $a = 331.90(4)$ pm und $c = 5513.12(7)$ pm bekannt [28].

Der neu dargestellte 9R-Polytyp hat die bis jetzt größte beobachtene Elementarzelle im System von Cu-Ta-Sulfide mit dem längstem beobachteten Gitterparameter $c = 5705.0(4)$ pm.

Die Struktur besteht aus neun TaS_2 -Schichten, zwischen welchen zusätzliche Ta- und Cu-Atome eingelagert sind. Sechs Zwischenschichtbereiche sind statistisch mit Cu-Atomen besetzt, drei Zwischenschichtbereiche werden statistisch durch zusätzliche Ta-Atome aufgefüllt. Die relative Schichtdicke wurde aus der S-S Abständen bestimmt – die TaS_2 -Schichten sind ~ 313 pm, die mit Cu-besetzte Zwischenschichten ~ 339 pm und die mit dem Ta-besetzte Zwischenschichten ~ 288 pm breit.

Die Ta-Atome der TaS_2 -Schicht sind trigonal prismatisch von sechs Schwefelatomen koordiniert; im Gegensatz hierzu sind die Ta-Atome in der Zwischenschicht trigonal antiprismatisch S-koordiniert. Eine chemisch nutzbare strukturelle Besonderheit dieses Polytyps besteht in der räumlichen Verteilung der beiden unterschiedlichen Metallatome auf unterschiedliche Zwischenschichtbereiche.

In der Struktur von $9\text{R-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c) zeigen sich für die TaS_2 -Teilstruktur charakteristischen Ta-S-Abstände $d(\text{Ta-S})_{\text{tp}} = 247$ pm einer trigonal prismatischen TaS_6 -Koordination in diesen Strukturtypen (VS 4: 245 pm und 250 pm, im Vergleich in [28] beobachtene Abstände: 246 pm und 248 pm).

In der neu dargestellten 9R-Phase befinden sich zusätzliche Ta-Atome in jedem dritten Zwischenschichtbereich, was bedeutet, dass es sich hierbei um ein Polymorph der 3. Stufe handelt. Diese Ta-Atome sind trigonal antiprismatisch S-koordiniert und aus dem Zentrum des Antiprisma ausgelenkt, was in zwei unterschiedlichen Abständen $d(\text{Ta-S})_{\text{tap1}} = 226.3$ pm und $d(\text{Ta-S})_{\text{tap2}} = 254.7$ pm resultiert (für VS 4: 221 pm und 262 pm; 234.8 pm und 257 pm [28]).

Die Cu-Atome der Phase $9\text{R-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c) besetzen statistisch die Tetraederlücken der Zwischenschichten und sind somit trigonal pyramidal S-koordiniert. Die CuS_4 -Tetraeder besitzen eine gemeinsame Fläche mit den TaS -Prismen der TaS_2 -

Teilstruktur. Das Cu rückt näher zu einer Tetraederspitze und so werden zwei Abstände für Cu-S gefunden, $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr1}} = 212 \text{ pm}$ (1x) und $d(\text{Cu-S})_{\text{tpyr2}} = 229 \text{ pm}$ (3x) (für VS 4: 214 pm und 228 pm). Die Schematische Darstellung der Abstände befindet sich in Abbildung 49.

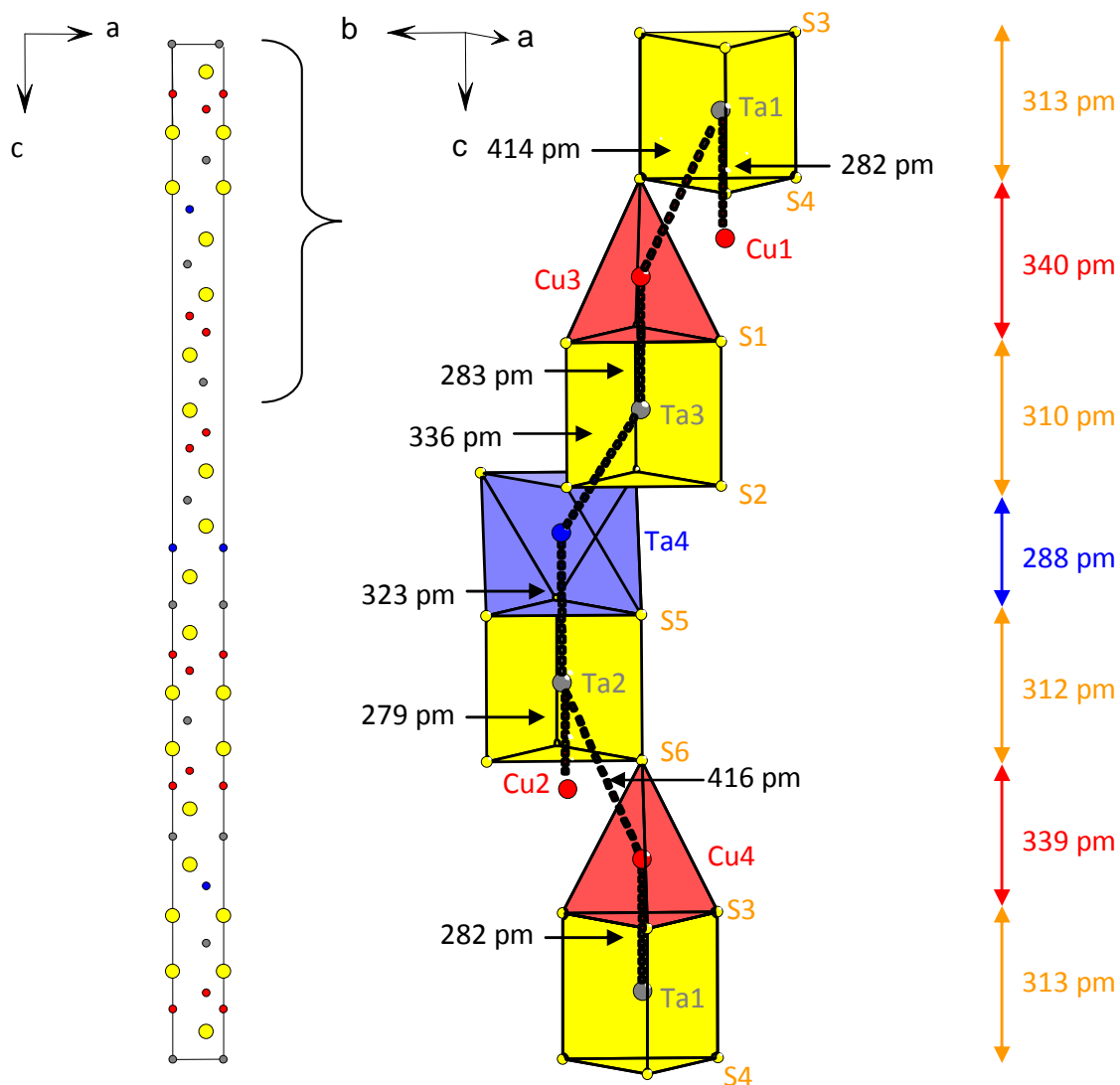


Abbildung 49: Graphische Darstellung von M-M und S-S Abstände in $9R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Die S-S-Abstände hängen mit der Koordination zusammen. In den trigonalen Prismen der TaS_2 -Schichten werden die Abstände $d(\text{S1-S2})_{\text{tp1}} = 311.0(4) \text{ pm}$, $d(\text{S3-S4})_{\text{tp2}} = 313.0(4) \text{ pm}$ und $d(\text{S5-S6})_{\text{tp3}} = 312.2(3) \text{ pm}$ beobachtet. (314 pm [28]). Die Abstände für trigonal antiprismatische $d(\text{S2-S5})_{\text{tap}} = 345.4(1) \text{ pm}$ und trigonal pyramidale $d(\text{S1-S4})_{\text{tpyr1}} = 390.1(5) \text{ pm}$ und $d(\text{S3-S6})_{\text{tpyr2}} = 389.0(8) \text{ pm}$ Koordination liegen im Bereich der van-der-Waals-Abstände.

Die nominal sehr kurzen Abstände $d(\text{Cu1-Cu3}) = 210.2(9) \text{ pm}$ und $d(\text{Cu2-Cu4}) = 212.3(1) \text{ pm}$ können unter Berücksichtigung der statistischen Besetzung der Cu-Lagen erklärt werden. Da eine statistische Besetzung mit Cu von ungefähr nur einem viertel aller T_d -Lücken vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass zwei benachbarte Tetraeder nie gleichzeitig besetzt sind.

Die kurzen Ta-Cu-Abstände sind $d(\text{Cu1-Ta1}) = 282(2) \text{ pm}$, $d(\text{Cu1-Ta4}) = 282(1) \text{ pm}$, $d(\text{Cu2-Ta2}) = 279(3) \text{ pm}$ und $d(\text{Cu3-Ta3}) = 283(2) \text{ pm}$.

Abbildung 50 zeigt die skizzierte Darstellung der Struktur von $9R\text{-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ durch die Projektion aus der Richtung $[0\bar{1}0]$, die Angabe der Stapelabfolge und die Polyederdarstellung aus der Richtung $[1\bar{1}0]$.

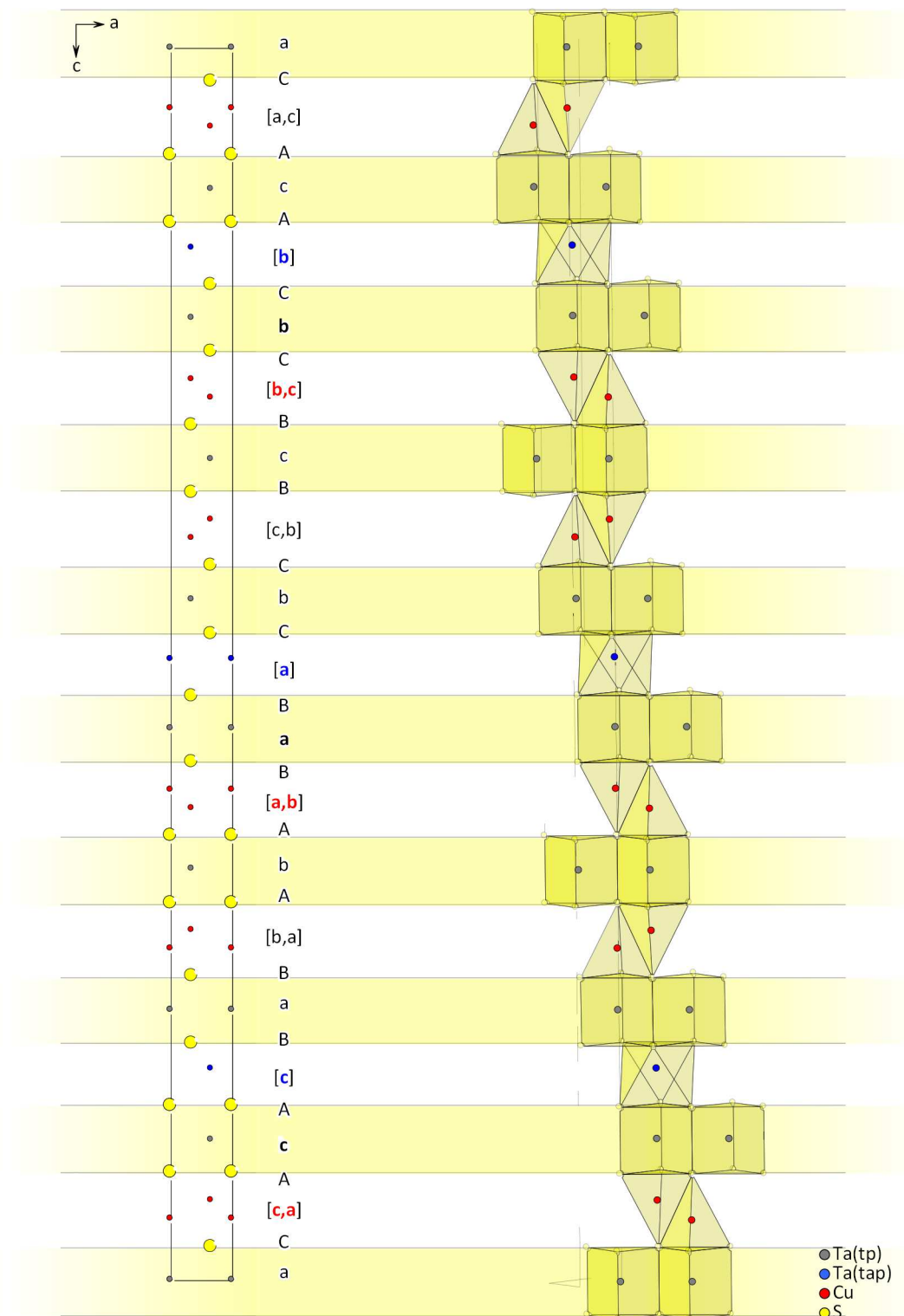


Abbildung 50: Struktur von $9R\text{-Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c)

Links: Projektion aus der $[0\bar{1}0]$ Richtung , Mitte: Stapelabfolge, Rechts: Polyederdarstellung aus der Richtung $[\bar{1}10]$

Tabelle 18 liefert eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände in der Struktur von VS 80c.

Tabelle 18: Charakteristische Abstände [pm] in 9R-Cu_{0.251(1)}Ta_{1.043(1)}S₂ (VS 80c)

Ta1	S4	3x	247.4(5)
	S3	3x	247.7(6)
	Cu1	1x	282(2)
	Cu4	1x	282.2(1)
Ta2	S6	3x	247.6(4)
	S5	3x	247.1(4)
	Cu2	1x	279(3)
	Ta4	1x	323.1(8)
Ta3	S1	3x	246.7(4)
	S2	3x	247.1(4)
	Cu3	1x	283(2)
Ta4	S2	3x	226.3(6)
	S5	3x	254.7(7)
Cu1	S4	3x	229.6(1)
	S1	1x	214(2)
	Cu3	3x	210.2(9)
Cu2	S3	1x	212(4)
	S6	3x	227.7(1)
	Cu4	3x	212.3(1)
Cu3	S1	3x	230.9(1)
	S4	1x	212(2)
Cu4	S3	3x	229.4(8)
	S6	1x	213.2(1)
S1	S2	1x	311.0(4) (tp)
	S4	3x	390.1(5) (tpyr)
S2	S5	3x	345.4(1) (tap)
S3	S6	3x	389.0(8) (tpyr)
S4	S3	1x	313.0(4) (tp)
S5	S6	1x	312.2(3) (tp)

Abbildung 51 verdeutlicht die Unterschiede der Strukturen der zwei bekannten 9R-Polytypen, 9R-Cu_{0.251(1)}Ta_{1.043(1)}S₂ (VS 80c) und 9R-Cu_{0.16(2)}Ta_{1.044(3)}S₂ [28], durch den Vergleich von Elementarzellenprojektion und Stapelabfolge.

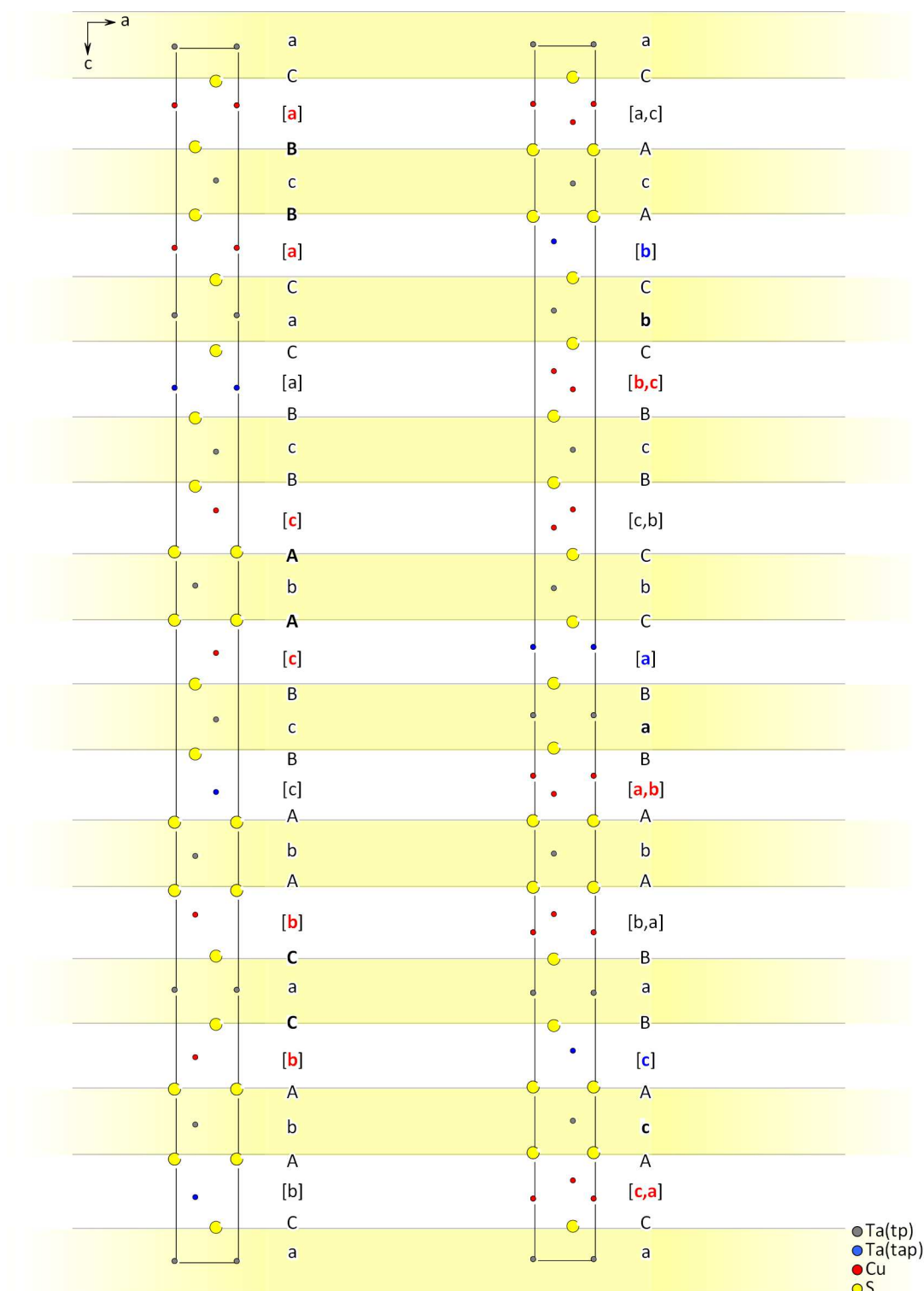


Abbildung 51: Strukturen von 9R-Cu_yTa_{1+x}S₂, Projektion aus der $[0\bar{1}0]$ Richtung
 (links: Cu_{0.16}Ta_{1.044}(K. Bohnen), rechts: Cu_{0.246(8)}Ta_{1.045(4)}(VS 4), Cu_{0.251(1)}Ta_{1.043(1)}(VS 80 c))

4 Reduzierte Tantal-Disulfide vom Typ $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Reduzierte Tantaldisulfide vom Typ $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ unterscheiden sich von den nicht reduzierten Tantaldisulfiden vom Typ TaS_2 dadurch, dass überschüssiges Ta in den Zwischenschichtbereichen statistisch verteilt vorliegt. Die Koordination der Ta-Atome in den TaS_2 -Doppelschichten ist trigonal prismatisch, die zusätzlichen Tantalatome zwischen den Doppelschichten sind trigonal antiprismatisch koordiniert.

Die stabilsten Modifikationen der reduzierten Tantaldisulfide sind die Phasen $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$, die direkt aus den Elementen herstellbar sind, zeigen eine signifikante Phasenbreite und stellen damit synthese- und strukturell geeignete Verbindungen für einen passenden Einstieg in das komplexe Thema der binären und ternären Tantaldichalkogenide dar. Weiter in diesem Kapitel präsentierte reduzierte Tantaldisulfide wie z.B. der Polytyp $4\text{H}_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ gehören zu den metastabilen Modifikationen (s. Kapitel 4.4).

4.1 Die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$

Die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist seit langem bekannt und häufig untersucht worden. Deswegen wird die Phase in dieser Arbeit nicht detailliert beschrieben. Die hier präsentierte Phase liegt in den für $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bekannten Phasengrenzen und ist reproduzierbar auf mehrere mögliche Weisen synthetisiert worden. Der Vollständigkeit halber werden kurz die bislang bekannten und reproduzierten Syntheserouten, und ein beispielhaftes Pulverdiffraktogramm gezeigt.

4.1.1 Methoden der Darstellung

Die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist über mehrere Herstellungsarten zugänglich:

➤ Direkt aus den Elementen

Die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist direkt aus den Elementen in Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Ta}} : n_{\text{S}} = 1.10 : 2$ mit in der ausgeheizten Quarzglasampulle mit Zugabe vom Iod ($1\text{--}2\text{ mg/cm}^3$) als Transportmittel synthetisiert worden. Die Reaktionsdauer betrug 2 Tage bei einer Temperatur von 1473 K. Es bildete sich mikrokristallines Pulver von $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$.

Beispielhaft ist hier die Probe VS 71 aufgeführt. Die Rietveld-Verfeinerung verlief problemlos, die gefundenen Strukturparameter sind in Übereinstimmung mit den Literaturwerten [10]. Die Gitterparameter betragen $a = 329.025(8)$ pm, $c = 1262.32(4)$ pm, die röntgenografische Zusammensetzung ist $2\text{H-Ta}_{1.31(1)}\text{S}_2$. Das Pulverdiffraktogramm der auf diesem Weg synthetisierten Phasen $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist in Abbildung 52 präsentiert.

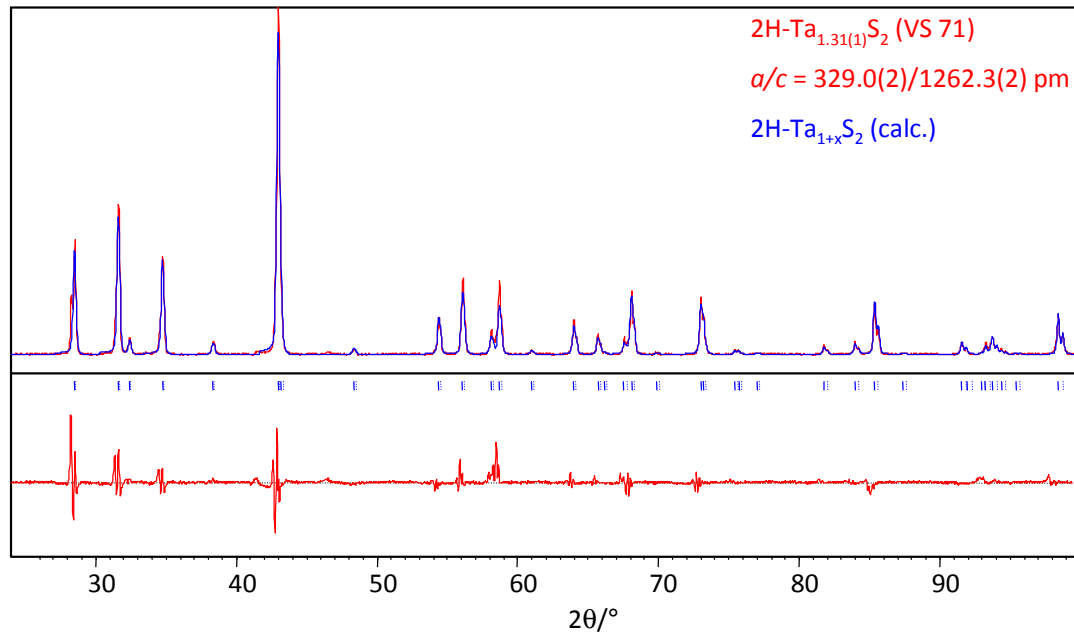


Abbildung 52: Pulverdiffraktogramm von $2\text{H-Ta}_{1.31(1)}\text{S}_2$ (VS 71); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

➤ Umwandlung aus $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ in Temperexperimenten

Im Rahmen Bachelorarbeit vom M. Sachs [97] gelang es, durch thermische Nachbehandlung der Phase $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (von Sachs in seiner er Arbeit ursprünglich als Polytyp 4H_f vorgeschlagen) phasenrein in die Phase $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ umzuwandeln. Dies wurde im Mo-lybdän-Tiegel innerhalb von 5 Tagen bei $T = 1573$ K realisiert.

4.2 Die Phase 3R-Ta_{1+x}S₂

Die Phase 3R-Ta_{1+x}S₂ wurde das erstmals 1954 von Hägg und Schönberg publiziert [9]. In den reduzierten Verbindungen des Typs Ta_{1+x}S₂, in denen sich zusätzliche Ta-Atome in den Zwischenschichten befinden, erweitert sich der c-Gitterparameter gegenüber den nicht-reduzierten Verbindungen des Typs TaS₂ von 1790 pm auf 1820 pm. Eine Übersicht über die Erwähnung der Phase 3R-Ta_{1+x}S₂ in der Literatur findet sich in Tabelle 19.

Tabelle 19: Literaturübersicht zum Polytyp 3R-Ta_{1+x}S₂

	a [pm]	c [pm]	Lit.
3R – TaS ₂ (Pulverdaten)	332	1790	[10]
3R – Ta _{1+x} S ₂ (Pulverdaten)	332	1829	[9]
3R – Ta _{1+x} S ₂ (Pulverdaten)	331	1820	[10]
3R – Ta _{1.08} S ₂ (Einkristall)	331.69(3)	1801.41(13)	[88]

4.2.1 Darstellungsmethoden

Die Phase 3R-Ta_{1+x}S₂ konnte im Rahmen dieser Arbeit über mehrere Syntheserouten und thermische Nachbehandlung der Proben realisiert werden. Diese sind im folgenden zusammengefasst:

➤ Direkte Synthese aus den Elementen

Die Phase 3R-Ta_{1+x}S₂ ist direkt aus der Elementen in Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Ta}} : n_{\text{S}} = 1.10 : 2$ in einer ausgeheizten und evakuierten Quarzglasampulle unter Zugabe vom Iod (1-2 mg / cm³) als Transportmittel synthetisiert worden. Die Reaktionsdauer betrug 2 Tage bei 1473 K (Kap. 4.2.2, Abbildung 53).

➤ Umwandlung von 4H_f-Ta_{1+x}S₂ in Temperexperimenten

Im Molybdän-Tiegel bei 1573 K wandelt sich die Phase 4H_f-Ta_{1+x}S₂ bei 1573 K (24 Stunden) in 3R – Ta_{1+x}S₂ Phase um [97].

➤ Umwandlung von 6H-Ta_{1+x}S₂ in Temperexperimenten

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit, die Phase $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ herzustellen, ist das Tempern der Phase $6H\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bei 1373 K. Der Polytyp 3R entsteht innerhalb von 24 Stunden [28].

4.2.2 Strukturanalyse

Im folgenden wird die Strukturanalyse der Probe VS 73 mit der röntgenographisch bestimmten Zusammensetzung $3R\text{-Ta}_{1.13(4)}\text{S}_2$ präsentiert (die Probe wurde direkt aus den Elementen bei 1473 K synthetisiert). In Tabelle 20 befinden sich die Lage-, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter. Abbildung 53 zeigt die graphische Darstellung des Röntgenpulverdiffraktogramms der Probe VS 73. Der erste Reflex 0 0 3 wurde nicht in die Verfeinerung miteinbezogen (s. Kapitel 2.2.1).

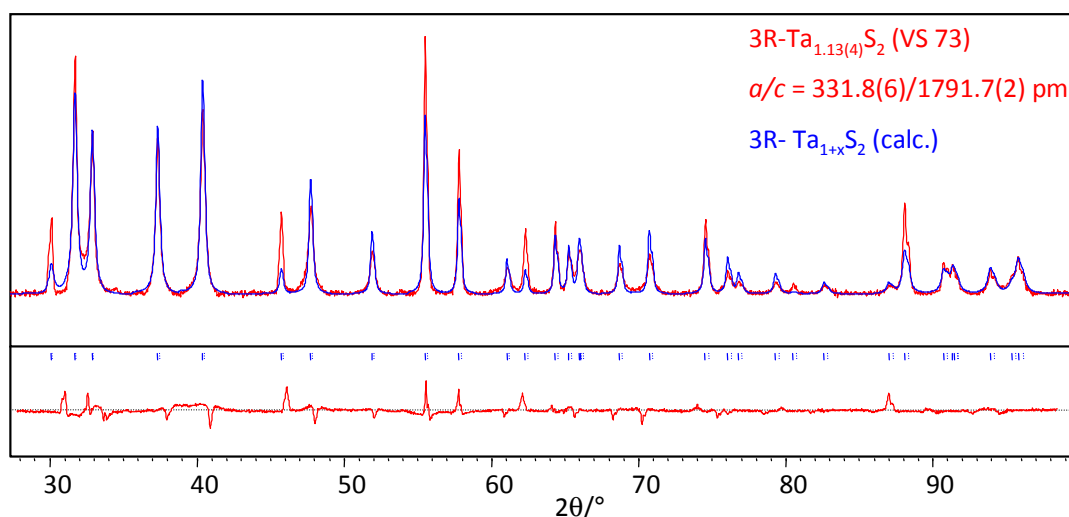


Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm von $3R\text{-Ta}_{1.13(4)}\text{S}_2$ (VS 73); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

Tabelle 20: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (f) von $3R\text{-Ta}_{1.13(4)}\text{S}_2$; ($a = 331.86(2)$ pm, $c = 1791.7(2)$ pm)

Atom ¹⁾	Lage ¹⁾	Z	f	B _{iso} / Å ²
Ta1	3a	0	1	0.39(7)
Ta2	3a	0.833(1)	0.13(4)	1.29(1)
S1	3a	0.2403(9)	1	1.34(1)
S2	3a	0.423(1)	1	1.27(4)

1) Punktsymmetrien 3a: $3m, 0\ 0\ z$

4.2.3 Differenzthermoanalyse

An der Phase $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurden DTA-Messungen bis 1673 K durchgeführt [97]. Die grafische Auftragung der Messergebnisse ist in Abbildung 54 gezeigt.

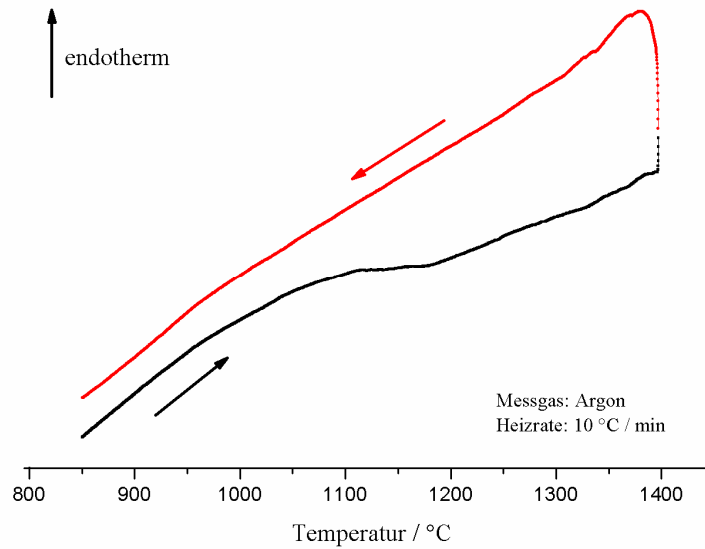


Abbildung 54: DTA – Messung von $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (Probe MS 10 [97])

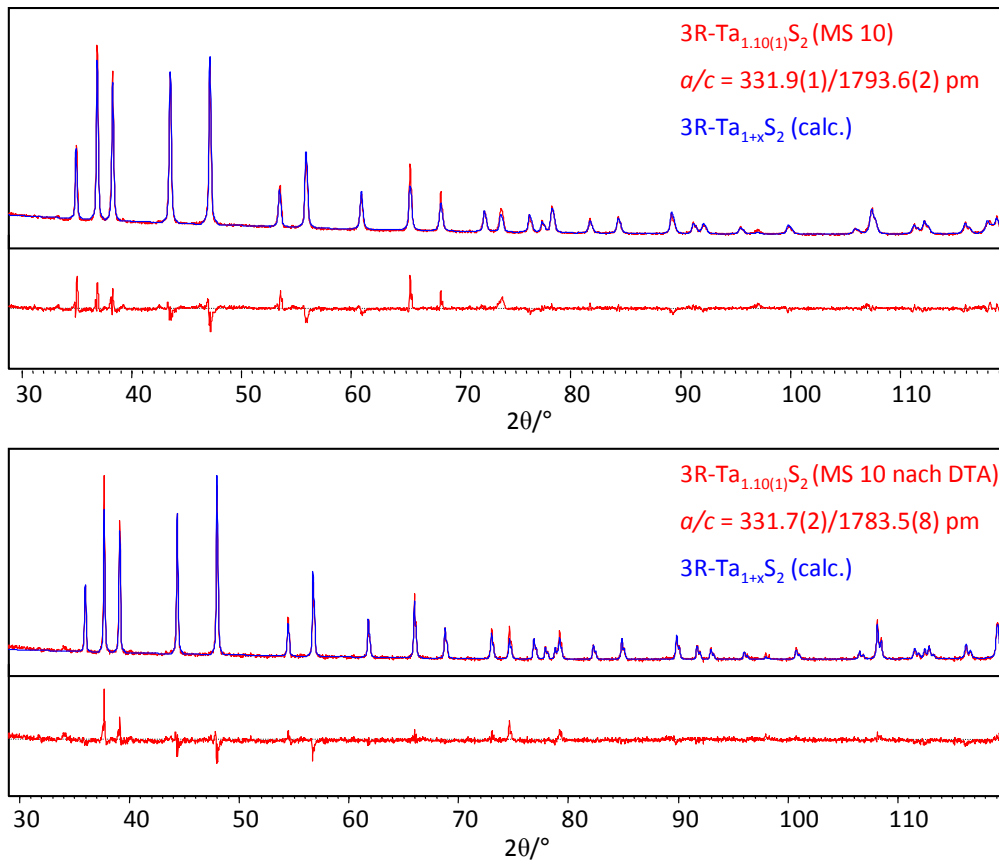


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe MS 10 vor (oben) und nach (unten) DTA

Auf der Messkurve ist kein signifikanter Peak und damit eine Phasenumwandlung erkennbar, die 3R-Phase bleibt bis 1673 K thermodynamisch stabil. Das kann durch ein nach der DTA-Messung angefertigtes RPD röntgenografisch zweifelsfrei bewiesen werden (s. Abbildung 55). Der Gitterparameter c kontrahiert allerdings um 10 pm.

4.2.4 Diskussion

Die reduzierten Tantaldisulfide $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ konnten im Rahmen dieser Arbeit reproduzierbar mit großer Reinheit synthetisiert und mittels RPD analysiert werden (Kap. 4.1.1 und Kap. 4.2.2).

Die Phasen sind über mehrere mögliche Syntheserouten entstanden (s. Kapitel 4.1). Die einfachste Methode ist die Herstellung direkt aus den Elementen bei 1473 K. Beide Phasen stehen in Konkurrenz zueinander als in diesem Temperaturbereich stabilste Modifikationen (Abbildung 56, alle drei Proben wurden mit den gleichen nominalen Zusammensetzung $\text{Ta}_{1.10}\text{S}_2$ bei 1473 K innerhalb von 48 Stunden hergestellt).

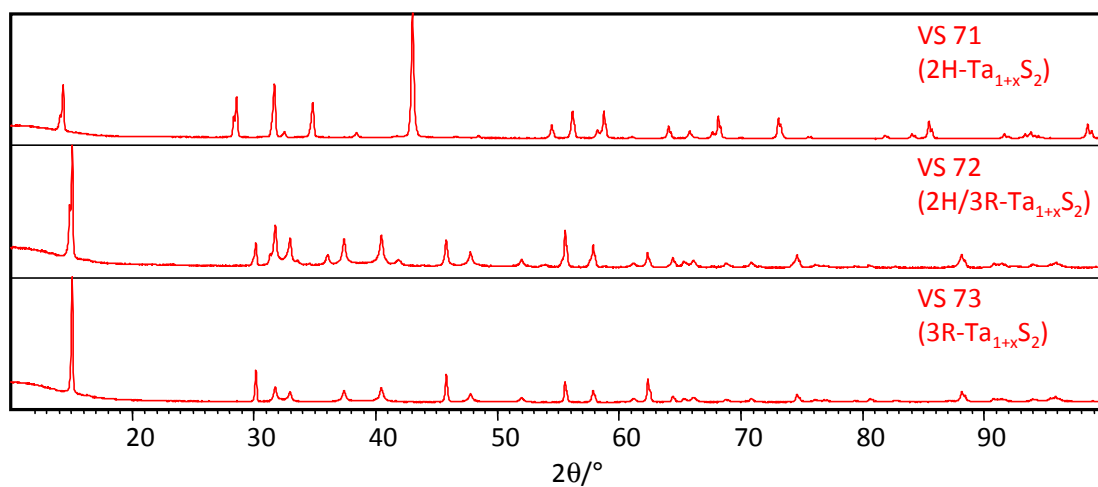


Abbildung 56: Diffraktogramme von den Proben VS 71 ($2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$), VS 72 ($2\text{H}/3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$) und VS 73 ($3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$)

Die Phase $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ entsteht durch Umwandlung der Phase $6\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ in Temperexperimenten bei 1373 K innerhalb von 24 Stunden [28].

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Phase $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ reproduzierbar nicht durch Deintercalation der ternären Phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ zugänglich ist (s. Kapitel 4.6).

4.3 Polytypen der Phase 4H-MX₂

In der Literatur wurden bis jetzt sechs bekannte Polytypen vom Typ 4H-MX₂ beschrieben. Eine schematische Darstellung der bekannten 4H-Polytypen durch Projektion aus der $[0\bar{1}0]$ Richtung mit der Bezeichnung der ABC-Notation befindet sich in Abbildung 57. Die allgemeine Struktur der 4H-Polytype wird durch vier MX₂-Schichten (M = Übergangsmetall, X = Chalkogenid) und vier unbesetzte Zwischenschichtbereiche gebildet. Die sechs bekannten Polytype unterscheiden sich in der Stapelabfolge und in der X-Koordination des Übergangsmetalls M. Die Übergangsmetallatome sind entweder trigonal prismatisch oder trigonal antiprismatisch X-koordiniert.

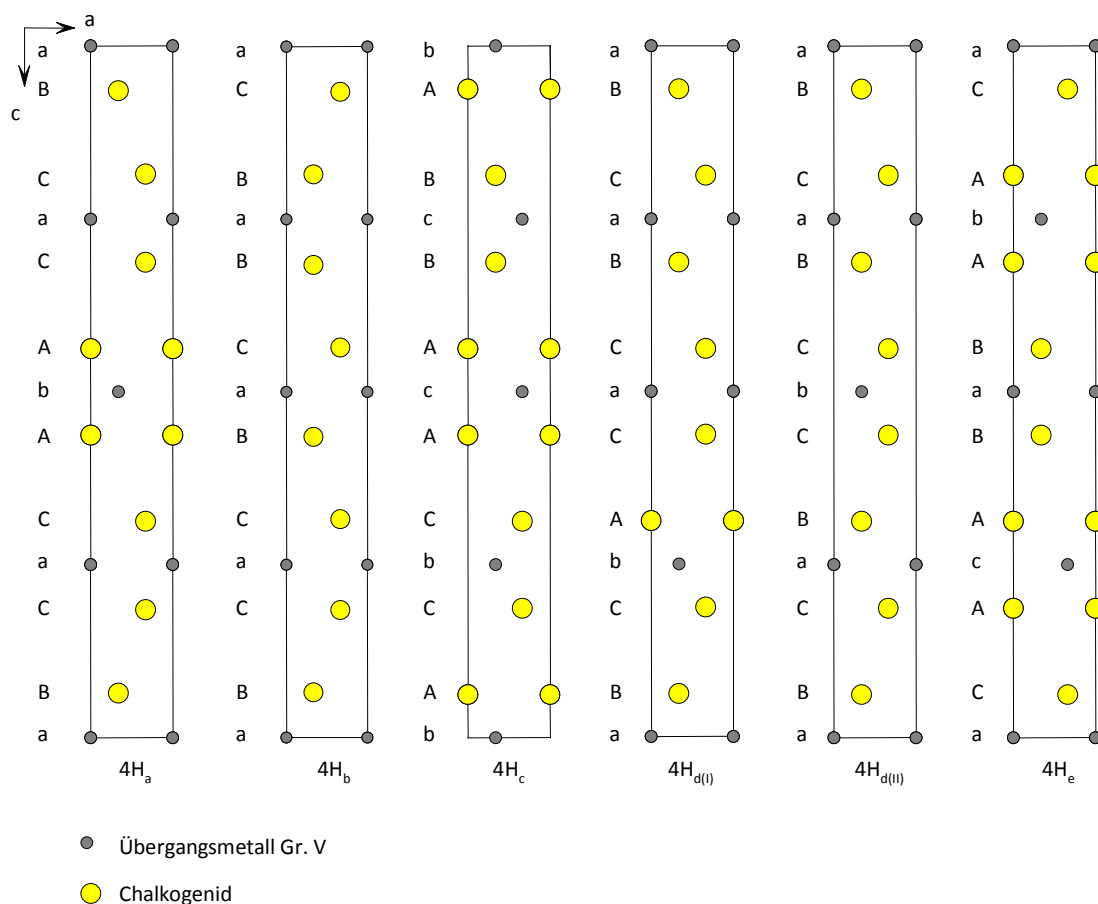


Abbildung 57: Bekannte 4H- Polytypen vom Typ MX₂

(M = Übergangsmetall, X = Chalkogenid); Projektion aus der $[0\bar{1}0]$ Richtung

In den Polytypen 4H_a, 4H_c und 4H_e sind die M-Übergangsmetallatome ausschliesslich trigonal prismatisch von X-Atomen umgeben. Bei den Polytypen 4H_b, 4H_{d(I)} und 4H_{d(II)} sind die M-Übergangsmetallatome abwechselnd trigonal prismatisch und trigonal anti-

prismatisch X-koordiniert (bei $4H_b$: tap, tp, tap, tp, $4H_{d(I)}$: tp, tap, tp, tap/ $4H_{d(II)}$: tp, tap, tp, tap).

Ob ein Übergangsmetallatom trigonal prismatisch oder trigonal antiprismatisch koordiniert wird, ist bedingt durch die unterschiedliche Ligandenfeldspaltung. Laut theoretischen Rechnungen von Jellinek erfahren Übergangsmetallchalkogenide des $4d$ - und $5d$ -Blocks mit Elektronenkonfiguration d^1 und d^2 eine stabilisierende Wirkung für die trigonal prismatische Koordination gegenüber der trigonal antiprismatische Koordination, wenn in der Struktur kovalente Bindungen vorherrschen [98].

Es wird berichtet, dass die Bildung der Polytype $4H_{d(I)}$ und $4H_{d(II)}$ -NbSe₂ mit ausschließlich trigonal prismatischer Koordination bei niedriger Temperatur beobachtet wird. Die Bildung der Polytype mit gemischter trigonal prismatisch, antiprismatischer Koordination an M wird bei höherer Temperatur bevorzugt und Aufgrund der Entropie begünstigt [99].

Im Zwischenschichtbereich der 4H-Polytype (Abbildung 57) existieren trigonal antiprismatische und trigonal pyramidale Lücken, in die zusätzliche Atome eingelagert werden können.

In Tabelle 21 befindet sich eine Übersicht der bisher bekannten 4H-Polytypen mit Raumgruppe, Stapelabfolge in ABC-Notation und Verbindung.

Tabelle 21: Bekannte Teilstrukturen der 4H- Polytypen vom Typ MX₂

	Raumgruppe (Nr.)	ABC-Notation	Verbindung
$4H_a$	$P\bar{6}m2$ (187)	BaB CaC AbA CaC	NbSe ₂ [99]
$4H_b$	$P6_3/mmc$ (194)	BaC BaB CaB CaC	TaSe ₂ [100, 101], TaS ₂ [33]
$4H_c$	$P6_3mc$ (186)	AbA BcB AcA CbC	TaSe ₂ [100], Ta _{1+x} S ₂ [28, 85]
$4H_{d(I)}$	$P3m1$ (156)	BaB CaB CaC AbC	NbSe ₂ [99]
$4H_{d(II)}$	$P\bar{6}m2$ (187)	BaB CaB CbC BaC	
$4H_e$	$P6_3mc$ (186)	CaC AbA BaB AcA	Ta _{1+x} S ₂ [85]

In Abbildung 58 sind die berechneten Pulverdiffraktogramme der verschiedenen 4H-Polytypen für M = Ta und X = S skizziert für annähernd gleiche Gitterparametern.

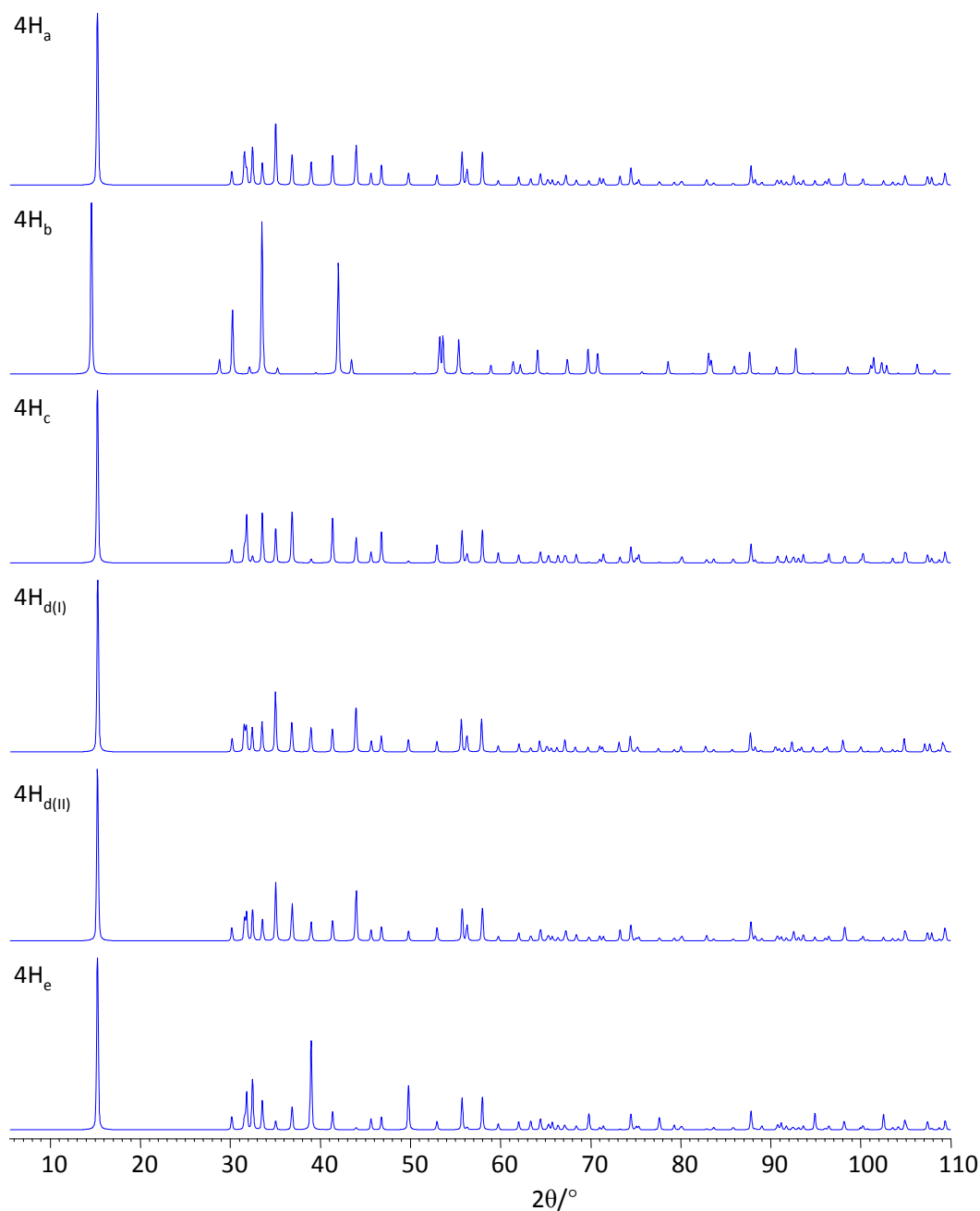


Abbildung 58: Berechnete Diffraktogramme der verschiedenen $4H_x\text{-TaS}_2$ Polytypen

Die erste bekannte Phase $4H\text{-TaS}_2$ wurde von *Di Salvo & al.* direkt aus den Elementen hergestellt und entspricht dem Polytyp 4-H_b [33]. Weitere Polytypen, die erstmals in der Dissertation von K. Bohnen [28] und Diplomarbeit von W. Yan ($4H_c$) [85] beschrieben wurden, konnten durch oxidative Deintercalation hergestellt werden. Der Polytyp $4H_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ konnte erstmals von W. Yan durch thermische Nachhandlung von 4-H_c erhalten werden [85]. Die Polytypen $4H_a$, $4H_b$, $4H_{d(I)}$ und $4H_{d(II)}$ sind bislang lediglich in homologen Systemen realisiert worden ($M = \text{Nb}, \text{Ta}, X = \text{Se}$).

4.4 Die Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$

4.4.1 Darstellung

Die Darstellung der Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ ist durch oxidative Deintercalation von Kupfer aus $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$ mit Iod (dreifacher Überschuss im Bezug zu n_{Cu}) in Acetonitril unter Rückfluss gelungen. Die Reaktionsdauer entsprach 5 Tagen. Die Reaktionsprodukte wurden mit Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.

4.4.2 Strukturermittlung aus Pulverdaten

Das Pulverdiffraktogramm der mikrokristallinen Pulverprobe VS 4 wurde mit den bekannten Modellen für $4H\text{-MX}_2$ verglichen (s. Abbildung 57).

Das Muster des Beugungsbilds entspricht dem Strukturmodell des $4H_c$ -Polytyps, welches bezüglich der TaS_2 -Doppelschichten die Stapelabfolge **AbA BcB AcA CbC** zeigt (s. Kapitel 4.3).

Die Anpassung mit der bekannte Struktur von $4H\text{-Ta}_{1.056(3)}S_2$ [28] verlief ohne Auffälligkeiten, die Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}S_2$ (VS 4) finden sich in

Tabelle 22. Das verwendete Strukturmodell ließ eine vollständige Indizierung aller Reflexe des Beugungsbilds zu.

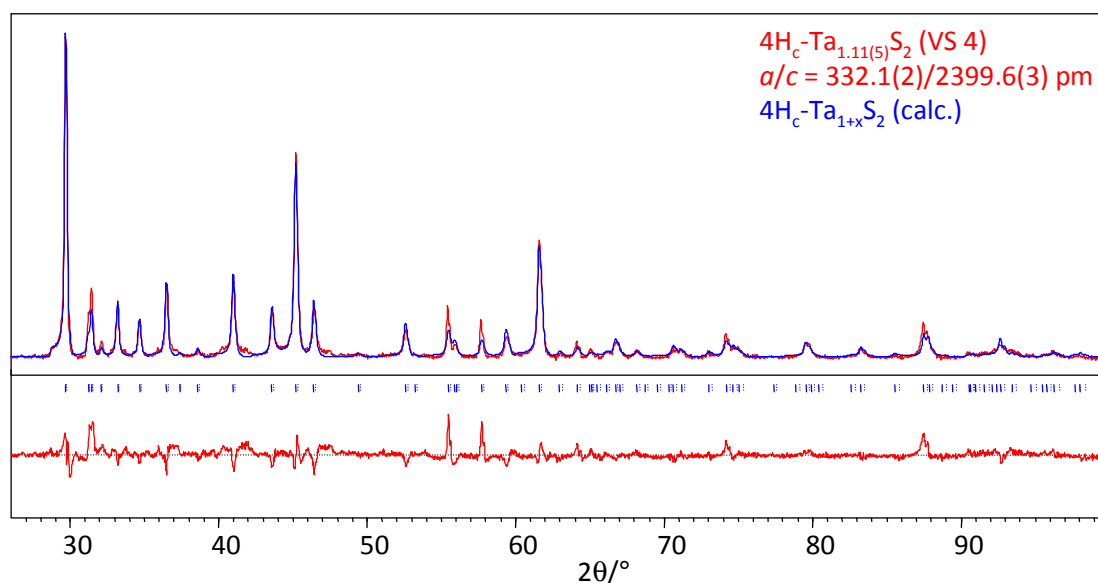


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm von $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}S_2$ (VS 4); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot)); ($a = 332.1(2)$ pm, $c = 2399.6(3)$ pm)

Die Lage- und Auslenkungsparameter (B_{iso}) der vollbestzten Ta- und S-Lagen liessen sich frei verfeinern. Der Besetzungsparameter des zusätzlichen Ta-Atoms (Ta3) wurden auch verfeinert, es ergibt sich eine röntgenografische Zusammensetzung von $Ta_{1.11(5)}S_2$ für die als Polytyp $4H_c-Ta_{1+x}S_2$ erhaltene Probe VS 4.

Tabelle 22: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $4H_c-Ta_{1.11(5)}S_2$ (VS 4)

Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	$Ta_{1.11(5)}S_2$ (VS 4)
Molare Masse M [$g \cdot mol^{-1}$]	265.8(8)
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3mc$ (186)
Gitterparameter [pm]	$a = 332.1(2)$ $c = 2399.6(3)$
Volumen V [$10^6 pm^3$]	229.2(3)
Dichte ρ_{r0} [$g \cdot cm^{-3}$]	7.75
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Strahlung	Cu $K\alpha$
Messbereich, Schrittweite / 2θ [$^\circ$]	10 - 100, 0.026
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Legendre Polynome	10
Koeffizienten der Halbwertsbreite	$W = 1.944(4)$ $L_x = 7.60(4)$
Profilskala	0.3971(7)
GOF	0.0289
R_p	0.0462
$R_{(obs)}$	0.0547
wR_p	0.0724
Restelektronendichte min./max. [$e/\text{\AA}^3$]	-6.99 6.51 (81 pm zu Ta2)

Eine vollständige Deintercalation der Probe VS 4 konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durch Analyse der Restelektronendichte, EDX und IR-Spektroskopie (Kap. 4.5.4) überprüft und bestätigt werden.

Tabelle 23: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (f) von $4\text{H}_c\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ (VS 4)

Atom	Lage ¹⁾	z	f	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Ta1	2b	0	1	0.0262(9)
Ta2	2b	$\frac{3}{4}$	1	0.0325(3)
Ta3	2b	0.6253(8)	0.23(1)	0.0491(5)
S1	2b	0.1743(1)	1	0.0617(8)
S2	2b	0.3139(5)	1	0.0577(3)
S3	2a	0.4263(4)	1	0.0472(2)
S4	2a	0.5674(9)	1	0.0627(8)

1) Punktsymmetrien: 2a: $3m.$, $0\ 0\ z$, 2b: $3m.$, $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z$

4.4.3 Strukturbeschreibung

Der Gitterparameter c der deintercalierten Verbindung kontrahiert im Vergleich zur Ausgangsphase um 105 pm ($4\text{H}_c\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ (VS 4) - $c = 2399.6(3)$; $4\text{H}_c\text{-Cu}_{0.24}\text{Ta}_{1.09}\text{S}_2$ (VS 4) - $c = 2505.3(2)$ pm; in der Lit. $\Delta c = 104$ pm [85], $\Delta c = 103$ pm [96], $\Delta c = 94$ pm [28]).

In der Struktur sind die Ta- Atome der TaS_2 -Schichtpakete trigonal prismatisch S- koordiniert mit $d(\text{Ta1-S3})_{\text{tp}} = 260.3(2)$ pm, $d(\text{Ta1-S4})_{\text{tp}} = 250.5(3)$ pm, $d(\text{Ta2-S1})_{\text{tp}} = 263.6(4)$ pm und $d(\text{Ta2-S2})_{\text{tp}} = 245.1(1)$ pm (249 pm [28], 246 pm [85]). Zusätzliche Ta-Atome befinden sich statistisch verteilt in jedem zweiten Zwischenschichtbereich (Polymorph der 2. Stufe) und sind trigonal antiprismatisch von Schwefel umgeben. Diese Koordination ergibt einen verzerrten Oktaeder als Koordinationspolyeder, die Ta-S-Abstände im trigonalen Antiprisma sind $d(\text{Ta3-S1})_{\text{tap1}} = 224.3(1)$ pm und $d(\text{Ta3-S4})_{\text{tap2}} = 236.2(7)$ pm.

Sind die TaS_6 -Antiprismen mit den benachbarten TaS_6 -Prismen der TaS_2 -Teilstruktur flächenverknüpft, liegen beide Ta-Atome auf einer Geraden parallel zu c . Die Koordina-

tions-Polyeder benachbarter Schichten sind kantenverknüpft, wenn das antiprismatisch koordinierte Ta-Atom gegenüber dem prismatisch koordinierten Ta-Atom in Schichttrichtung um $\frac{1}{3}$ verschoben ist.

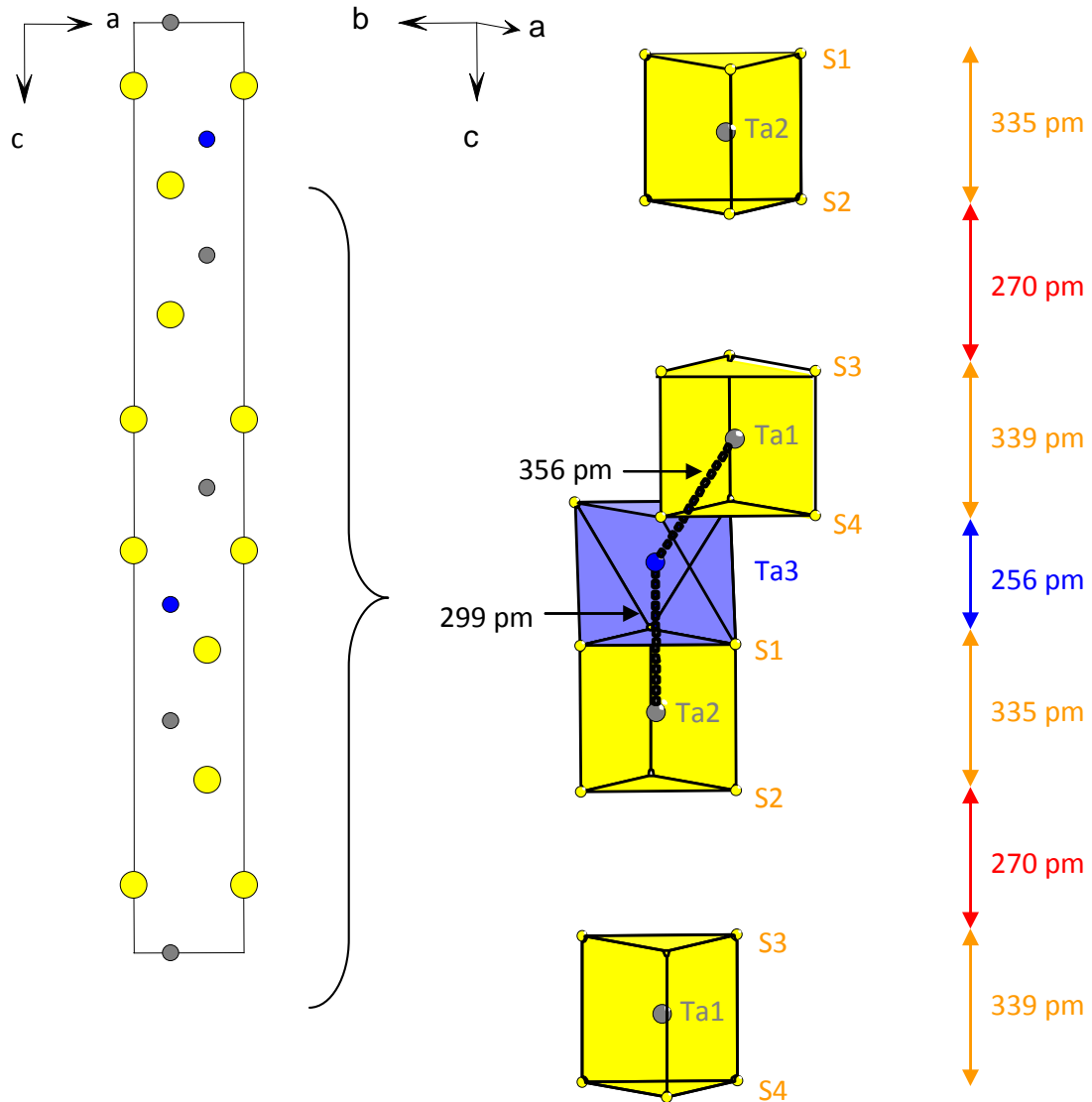


Abbildung 60: Graphische Darstellung von M-M und S-S Abstände in $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$

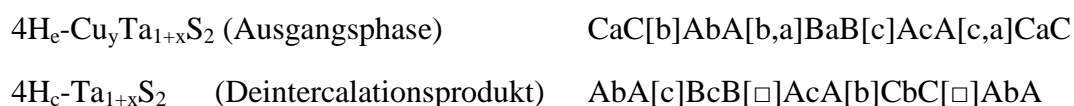
Das spiegelt sich in den Ta-Ta Abständen deutlich wieder. Bei Flächenverknüpfung beträgt der Abstand $d(\text{Ta3-Ta2}) = 299 \text{ pm}$, bei Kantenverknüpfung der Polyeder $d(\text{Ta3-Ta1}) = 356 \text{ pm}$. Die vollständige Deintercalation lässt die restlichen Zwischenschichtbereiche unbesetzt, der S-S-Abstand $d(\text{S2-S3}) = 270 \text{ pm}$ wird deutlich kürzer im Vergleich mit dem S-S-Abstand in $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (340 pm). Die S-S Abstände im trigonalen Prisma und trigonale Antiprisma unterscheiden sich nach der Deintercalation ebenfalls deutlich $d(\text{S3-S4})_{\text{tp1}} = 338.7(6) \text{ pm}$, $d(\text{S1-S2})_{\text{tp2}} = 335.1(4) \text{ pm}$ (in $4H_c\text{-}$

$\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2 = 318 \text{ pm}$) und $d(\text{S1-S4})_{\text{tap}} = 319.5(3) \text{ pm}$ ($4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2 = 339 \text{ pm}$). Alle Abstände sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Charakteristische Abstände [pm] in $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ (VS 4)

			$d_{(\text{VS } 4)}$	$d_{([85])}$	$d_{([28])}$
Ta1	S3	3x	260.3(2)	245.3(1)	246(4)
	S4	3x	250.5(3)	246.8(1)	249(4)
	Ta3	3x	356.0(1)	329.6(1)	335(3)
Ta2	S1	3x	263.6(4)	246.8(1)	249(2)
	S2	3x	245.1(1)	248.3(1)	252(1)
	Ta3	1x	299.2(8)	328.2(1)	324(3)
Ta3	S1	3x	224.3(1)	257.7(1)	253(3)
	S4	3x	236.2(7)	222.2(1)	224(4)
S1	S2	1x (tp)	335.1(4)	313.8(1)	323(3)
	S4	3x (tap)	319.5(3)	343.4(1)	340(6)
S3	S4	1x (tp)	338.7(6)	309.0(1)	313(10)

Mit ABC-Notation [11] lassen sich die Stapelabfolge in der Struktur von Ausgangsphase (Edukt) und dem Produkt der Deintercalation beschreiben:



TaS_2 -Schichtpakete, zwischen denen sich in der ternären Ausgangsphase Cu-Atome befinden, sind nach der Auslagerung von Cu-Atomen um $\frac{1}{3} \cdot \sqrt{3}$ gegeneinander verschoben. Die Struktur ändert sich im binären Produkt auf den Stellen, auf denen beim Edukt eingelagerte Cu-Atome trigonal pyramidal S-koordiniert waren – diese Zwischenschichtbereiche bleiben im Produkt unbesetzt. Die Teilstruktur mit antiprismatisch koordinierten Ta-Atomen bleibt in der Produktphase unverändert [28].

Abbildung 61 zeigt schematisch die Strukturumwandlung der Phase $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bei der Deintercalation von Kupfer und Bildung des Polytyps $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$.

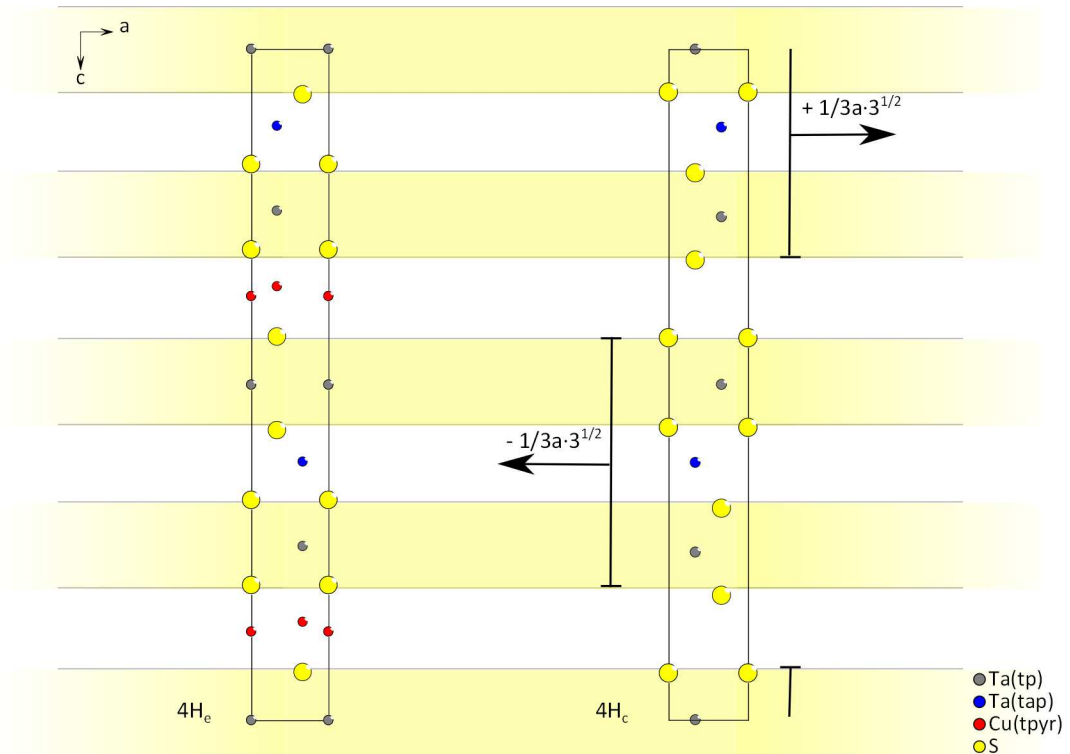


Abbildung 61: Struktur von $4H_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (links) und $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ (rechts)

Projektion aus der $[010]$ Richtung

4.4.4 Verlauf der Deintercalation

Das Deintercalationsexperiment wurde nach einer Stunde unterbrochen, um ein Pulverdiffraktogramm der Probe aufnehmen zu können. So konnte schon frühzeitig der Verlauf der Deintercalation von $4H_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und die beginnende Bildung der Phase $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ beobachtet werden (Abbildung 62).

Die Kontraktion von c im Laufe der Deintercalation aufgrund der Verschiebung der TaS_2 -Schichten in der Produktphase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ zueinander führt zur Verschiebung der Reflexlagen zu höheren Winkeln 2θ .

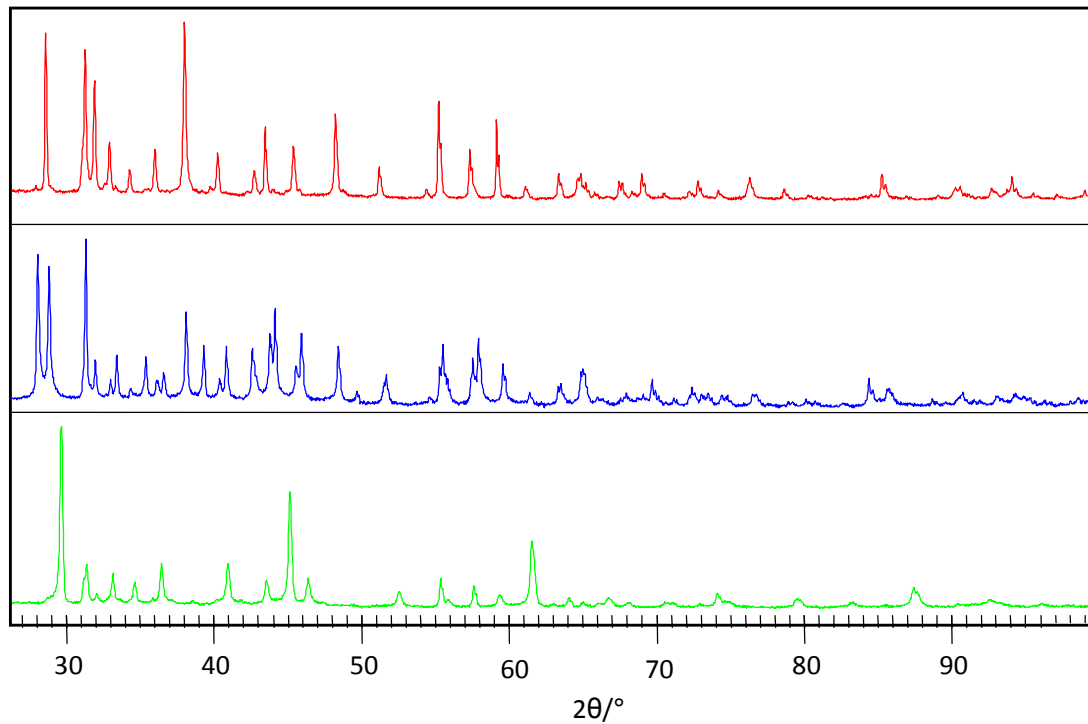


Abbildung 62: Verlauf der Deintercalation von $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}S_2$ (VS 4) aus $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$
rot: $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$, blau: Produktbildung nach 1h, grün: $4H_c\text{-Ta}_{1.11(5)}S_2$ ($t = 5$ d)

4.5 Charakterisierung der Phase $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$

4.5.1 Darstellung

Die Darstellung der Phase $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$ ist durch Deintercalation von Kupfer aus $4H_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$ mit Iod (dreifachen Überschuss- im Bezug zu n_{Cu}) bei der Temperatur von 573 K in evakuierten Quarzglasampulle realisiert worden. Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Die Reaktionsprodukte wurden mit Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.

4.5.2 Strukturermittlung aus Pulverdaten

Das Beugungsdiagramm der mikrokristallinen Pulverprobe VS 5_{deint} entspricht keinem der bisher bekannten Strukturmodelle für $4H\text{-MX}_2$ (Abbildung 57, Abbildung 58), weist aber starke Ähnlichkeit mit dem Beugungsdiagramm für $4H_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$ auf. Die beiden Diffraktogramme (Abbildung 63) unterscheiden sich vor allem in der Intensität der Reflexe. Aus diesem Grund wurde eine Anpassung ausgehend von dem Strukturmodell für $4H_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}S_2$ durchgeführt.

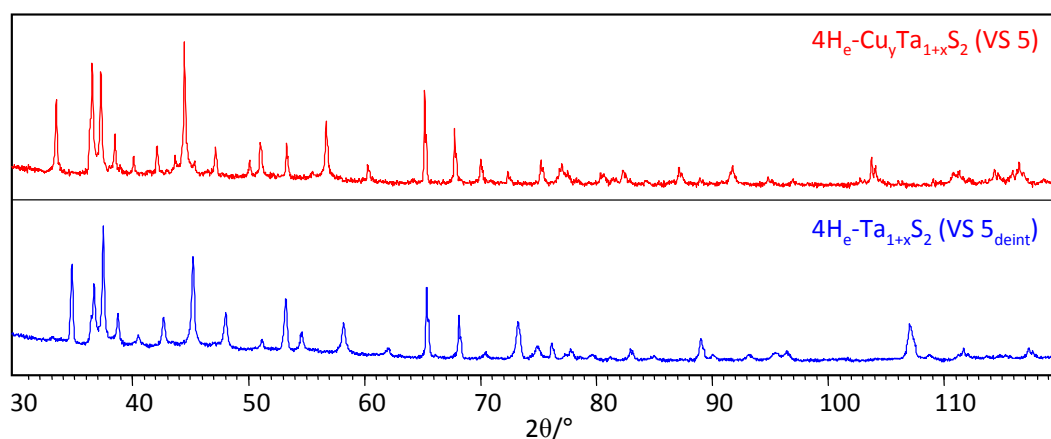


Abbildung 63: Deintercalation von $4H_e\text{-Ta}_{1.09(5)}S_2$ (VS 5_{deint}, rot) aus $4H_e\text{-Cu}_{0.23(1)}\text{Ta}_{1.09(6)}S_2$ (VS 5, blau)

Tabelle 25: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})

Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	$\text{Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})
Molare Masse M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	262.2(6)
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3m\ c$ (186)
Gitterparameter [pm]	$a = 331.8(6)$ $c = 2403.9(2)$
Volumen V [10^6pm^3]	229.2(8)
Dichte $\rho_{\text{rö}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7.59
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Strahlung	Co $K\alpha$
Messbereich, Schrittweite / 2θ [$^\circ$]	10 - 120, 0.026
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Legendre Polynome	10
Koeffizienten der Halbwertsbreite	$W = 12.532(5)$ $L_x = 9.27(1)$
Profilskala	0.5641(5)
GOF	0.0292
R_p	0.0328
$R_{(\text{obs})}$	0.0421
wR_p	0.0546
Restelektronendichte min./max. [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	-2.82 5.12 (74 pm von Ta2)

Der Gitterparameter c kontrahiert in der deintercalierten Probe im Vergleich zur Ausgangsphase um $\Delta c = 93$ pm ($4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint}) - $c = 2403.9(2)$ pm; $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.23(1)}\text{Ta}_{1.09(6)}\text{S}_2$ (VS 5) - $c = 2497.3(3)$ pm; in der Lit. für $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ $\Delta c = 104$ pm [85], $\Delta c = 103$ pm [96], $\Delta c = 94$ pm [28]). Die Kontraktion des c -Gitterparameter deutet und Überprüfung der Restelektronendichte deutet auf eine vollständige Deintercalation des Kupfer hin, das Grundmotiv der Struktur bleibt erhalten.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint}) befinden sich in Tabelle 25. Die Lage und Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Ta- und S-Atome lassen

sich frei verfeinern (Tabelle 26). Das Diffraktogramm ist frei von Fremdreflexen. Die pulverdiffraktometrisch bestimmte Zusammensetzung von $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 5_{deint}) lautet $\text{Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$.

Tabelle 26: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (f) von $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.23(1)}\text{Ta}_{1.09(6)}\text{S}_2$ (VS 5) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})

Atom	Lage ¹⁾	z		f		$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	
		VS 5	VS 5 _{deint}	VS 5	VS 5 _{deint}	VS 5	VS 5 _{deint}
Ta1	2a	0	0	1	1	0.0241(7)	0.0287(3)
Ta2	2b	0.2403(1)	0.2510(3)	1	1	0.0258(3)	0.0315(1)
Ta3	2b	0.1206(6)	0.1115(9)	0.19(2)	0.19(1)	0.0252(9)	0.0147(2)
S1	2a	0.1716(6)	0.1783(5)	1	1	0.0352(8)	0.0535(3)
S2	2a	0.2900(4)	0.3025(1)	1	1	0.0209(8)	0.0398(4)
S3	2b	0.4395(7)	0.4328(9)	1	1	0.0529(6)	0.0384(4)
S4	2b	0.5631(2)	0.5633(3)	1	1	0.0309(5)	0.0492(6)
Cu1	2b	0.3506(5)		0.23(6)		0.029	
Cu2	2a	0.3811(4)		0.22(5)		0.029	

1) Punktsymmetrien: 2a: 3m., 0 0 z, 2b: 3m., $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$

4.5.3 Strukturbeschreibung

Aufgrund der Kontraktion des c -Parameters während der Deintercalation sind die TaS_2 -Schichten in der Produktphase $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ zueinander gerückt. Die Ta-Atome der TaS_2 -Schichtpakete sind trigonal prismatisch S-koordiniert mit $d(\text{Ta1-S3})_{\text{tp}} = 249.9(1)$, $d(\text{Ta1-S4})_{\text{tp}} = 244.1(7)$, $d(\text{Ta2-S1})_{\text{tp}} = 258.6(6)$ und $d(\text{Ta1-S2})_{\text{tp}} = 237.5(7)$ pm. Die zusätzlichen Ta-Atome befinden sich in jedem zweiten Zwischenschichtbereich, was bedeutet, dass $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ein Polymorph der 2. Stufe ist. Diese Ta-Atome sind trigonal antiprismatisch von Schwefel umgeben; die TaS_6 -Antiprismen sind flächenverknüpft mit den TaS_6 -Prismen der TaS_2 -Teilstruktur, die Ta-S-Abstände sind $d(\text{Ta3-S1})_{\text{tap1}} = 254.4(4)$ pm und $d(\text{Ta3-S4})_{\text{tap2}} = 226.4(8)$ pm. Ta-Ta-Abstände sind bei Flächenverknüpfung $d(\text{Ta3-Ta2}) = 334.6(5)$ pm, andererseits bei Kantenverknüpfung der

Polyedern $d(\text{Ta3-Ta1}) = 359.0(2)$ pm. Die vollständige Deintercalation lässt die restlichen Zwischenschichtbereiche mit $h(\square\text{S}_2) = 313$ pm unbesetzt.

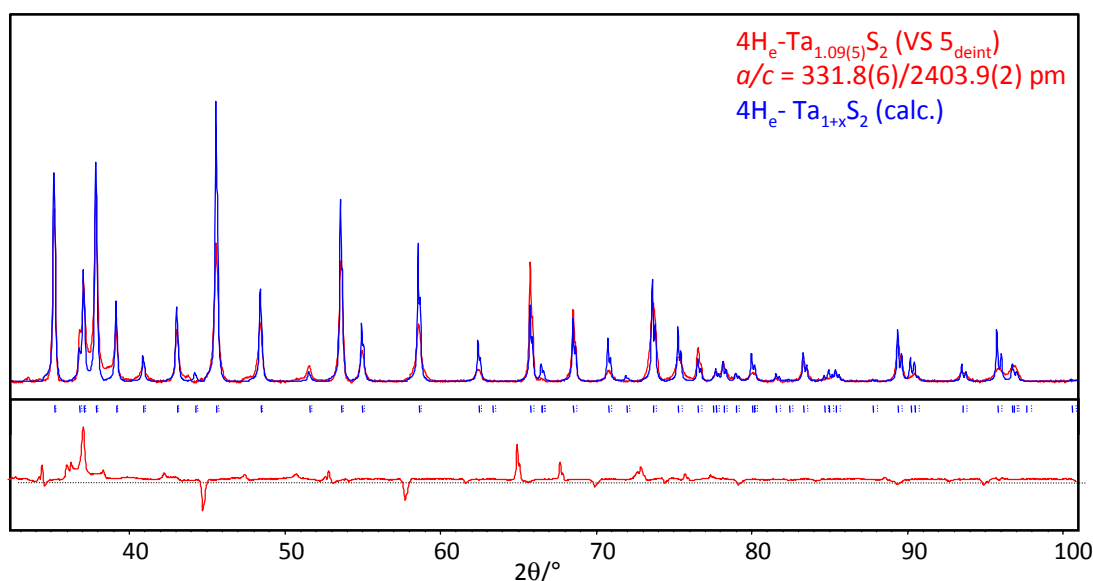


Abbildung 64: Pulverdiffraktogramm von $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint}); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

Die S-S-Abstände im trigonalen Prisma und trigonalen Antiprisma unterscheiden sich nach der Deintercalation auch deutlich - $d(\text{S1-S2})_{\text{tp}} = 310.8(9)$ pm, $d(\text{S3-S4})_{\text{tp}} = 325.0(6)$ pm (in $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2 \sim 308$ pm) und $d(\text{S1-S4})_{\text{tap}} = 345.8(3)$ pm ($4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2 \sim 332$ pm). Alle Abstände befinden sich in der Tabelle 27.

Mit ABC-Notation [11] lassen sich die Stapelabfolge der Strukturen von Ausgangsphase (Edukt) und Deintercalations-Produkt beschreiben:

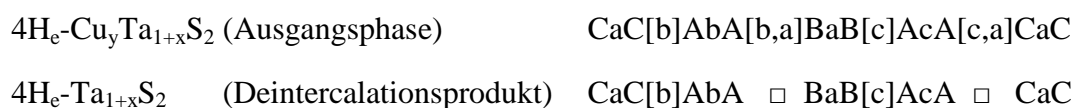


Tabelle 27: Charakteristische Abstände [pm] in $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.23(1)}\text{Ta}_{1.09(6)}\text{S}_2$ (VS 5) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})

				VS 5	VS 5_{deint}
Ta1	S3	3x		244.2(2)	249.9(1)
	S4	3x		248.2(8)	244.1(7)

	Ta3	3x	357.0(7)	359.0(2)
Ta2	S1	3x	257.4(1)	258.6(6)
	S2	3x	228.5(6)	237.5(7)
	Ta3	1x	298.8(7)	334.6(5)
Ta3	S1	3x	230.3(1)	254.4(4)
	S4	3x	239.6(6)	226.4(8)
S1	S2	1x (tp)	295.6(2)	310.8(9)
	S4	3x (tap)	332.1(3)	345.8(3)
S3	S4	1x (tp)	308.6(1)	325.0(6)

In Abbildung 65 ist graphisch dargestellt, dass durch Deintercalation vom Kupfer aus $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bleibt das Strukturmotiv erhalten, die Schichtpakete sind gleich – es handelt sich also um eine topotaktische Reaktion.

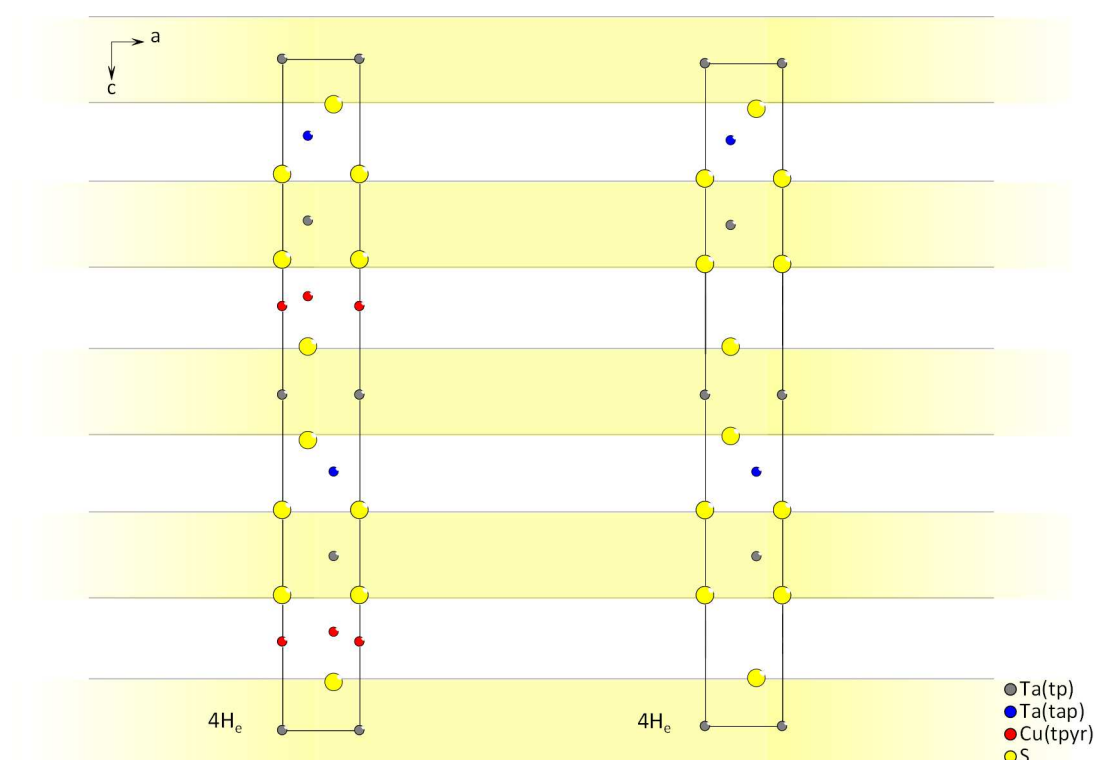


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Struktur von $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (links) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (rechts) nach der Deintercalation

Projektion aus der $[010]$ Richtung

4.5.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren der Phase $4\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurden im fernen Infrarotbereich (FIR) aufgenommen. Aufgrund der lokalen Symmetrieänderungen nach der Deintercalation (Zwischenschichtbereiche, die von Kupferatomen besetzt waren, bleiben nach der Deintercalation leer) wurde das System $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2/\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ untersucht. Aus der Literatur sind die IR-Spektren des Systems Cu_3MX_4 bekannt [102].

In den Verbindungen Cu_3MX_4 weisen die MX_4^{-3} -Ionen die Lage-Symmetrie T_d auf, d. h. für die Normalschwingungen in den Festkörperspektren gelten Auswahlregeln wie für die isolierten Ionen. Die CuX_4 -Tetraeder haben dagegen die Lage-Symmetrie D_{2d} . Aus der Korrelationstabelle geht hervor, dass die zweifach entartete Schwingung ν_2 im Raman-Festkörperspektrum zweifach aufgespalten sein sollte, während für die dreifach entarteten Schwingungen ν_3 und ν_4 eine zweifache Aufspaltung sowohl im IR- als auch

	T_d	D_{2d}
ν_1	$A_1 (\text{R})$	$A_1 (\text{R})$
ν_2	$E (\text{R})$	$A_1 (\text{R}) + B_1 (\text{R})$
ν_3, ν_4	$F_2 (\text{R}, \text{IR})$	$B_2 (\text{R}, \text{IR}) + E (\text{R}, \text{IR})$

- 1) A_1, B_1 - nicht degenerierte Vibrationszustände
- 2) E, F_2 - degenerierte Vibrationszustände

im Raman -Festkörperspektrum zu erwarten ist [102].

Ein IR-spektroskopisch interessantes System ist 1T-TaS_2 , welches häufig im Temperaturbereich um 4.2 K, bei dem Ladungsdichtewelleneigenschaften (CDW) auftreten [103], oder über Hochdruck IR-Spektroskopie untersucht wurde [104]. Bei diesen Bedingungen treten Phasenübergänge bzw. Änderungen der Elektronenstruktur auf.

Als Beispiele werden hier IR-Spektren der Cu-haltigen ternären Verbindungen und deintercalierten Proben der 4H-Phase präsentiert. Bei der Deintercalation der Phase $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurden zwei unterschiedliche 4H-Ta $_{1+x}$ S $_2$ Polytype beobachtet, $4\text{H}_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$. Beide Polytype wurden reproduzierbar mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der IR-Analyse befinden sich in der Tabelle 28 (4H_c) und Tabelle 29 (4H_e).

Tabelle 28: M-S - Valenzschwingung [cm^{-1}] in den Proben von $4\text{H}_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 4, VS 23) und $4\text{H}_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 4_{deint}, VS 23_{deint})

	VS 4	VS 4 _{deint}	VS 23	VS 23 _{deint}	1T – TaS ₂ [103]
v(Cu-S)	34(sst)		36(sst)		
v(Ta-S)		42(sst)		44(sst)	
	52(st)	52(m)	54(m)	54(sch)	54
	69(m)	65(sch)	67(st)	66(sch)	68
	79(m)	73(m)	76(m)	74(m)	78
	91(m)	82(m)	87(m)	82(m)	
		92(m)		91(m)	
	107(sch)	106(sch)	105(sch)	108(sch)	104
	113(m)	117(sch)	118(sch)	119(sch)	107
	136(sch)	132(sch)	135(sch)	135(sch)	
	144(sch)	147(sch)	147(sch)	146(sch)	
	151(sch)	153(sch)	152(sch)	151(sch)	
	203(sch)	202(sch)	201(sch)	201(sch)	204
	237(sch)	235(sch)	233(sch)	233(sch)	241

(st – stark, m – mittel, sch – schwach, s – sehr)

In Abbildung 66 sind die Pulverdiffraktogramme der Probe VS 4 ($4\text{H}_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$) und der deintercalierte Probe VS 4_{deint} ($4\text{H}_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$) dargestellt.

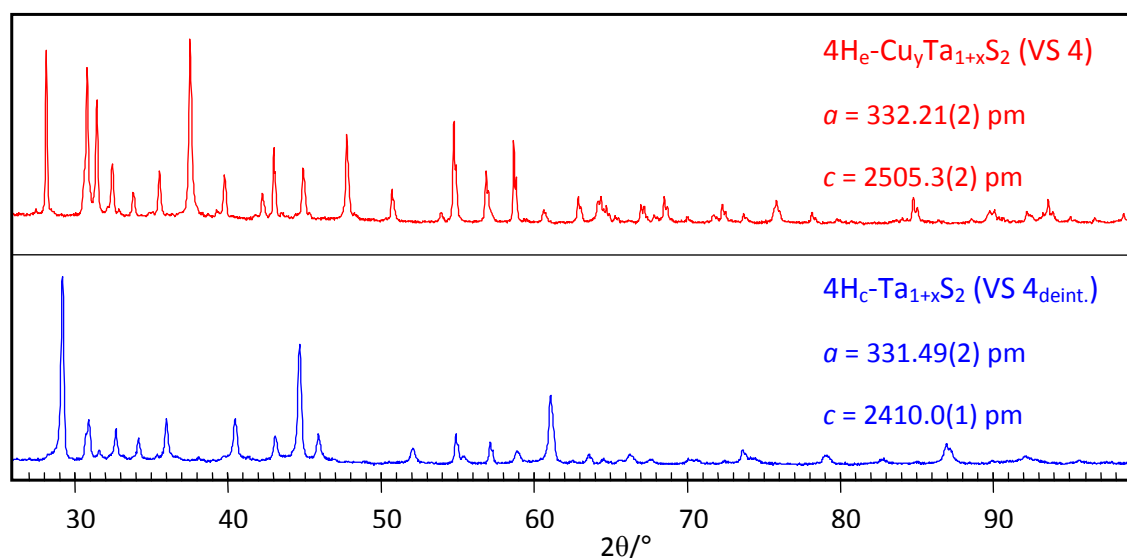


Abbildung 66: Pulverdiffraktogramm von $4H_e-Cu_yTa_{1+x}S_2$ (VS 4) und $4H_c-Ta_{1+x}S_2$ (VS 4_{deint.})

Abbildung 67 zeigt die FIR-Spektren der Proben VS 4 und VS 4_{deint.}. Die IR-Spektren von Cu-haltiger und deintercalierter Verbindung unterscheiden sich deutlich im Bereich von 50 cm^{-1} bis 30 cm^{-1} ; in der Cu-haltigen Probe ist die Valenzvibration $\nu(\text{Cu} - \text{S})$ deutlich zuerkennen.

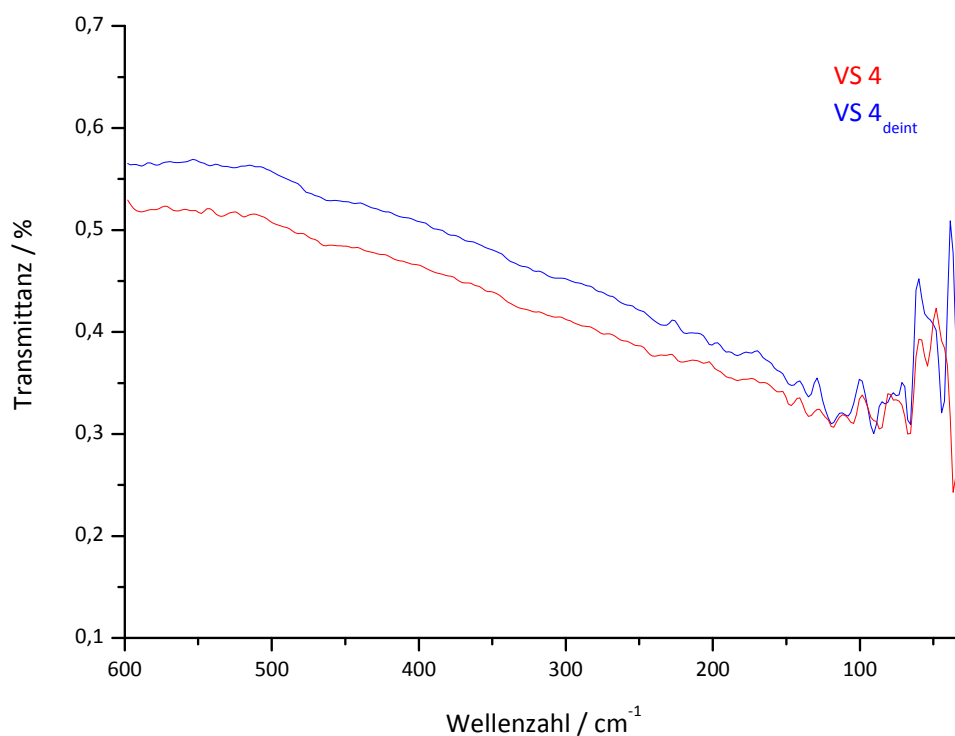


Abbildung 67: FIR-Spektrum von $4H_e-Cu_yTa_{1+x}S_2$ (VS 4) und $4H_c-Ta_{1+x}S_2$ (VS 4_{deint.})

Tabelle 29: M-S - Valenzschwingung [cm^{-1}] in den Proben von $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20, VS 35) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20_{deint}, VS 35_{deint})

	VS 20	VS 20 _{deint}	VS 35	VS 35 _{deint}	1T – TaS ₂ [103]
v(Cu-S)	36(sst)		39(sst)		
v(Ta-S)		44(sst)		42(sst)	
	53(st)	51(m)	54(st)	54(m)	54
	67(st)	66(sch)	64(m)	64(sch)	68
	75(m)	73(m)	74(sch)	73(m)	78
	83(m)	81(sch)	89(st)	88(m)	
		91(m)		99(m)	
	104(sch)	103(sch)	105(m)	103(sch)	104
	118(m)	117(sch)	120(sch)	118(sch)	107
	133(sch)	133(sch)	131(m)	129(sch)	
	144(sch)	144(sch)	146(m)	146(sch)	
	156(sch)	151(sch)	156(sch)	154(sch)	
	206(sch)	203(sch)	199(sch)	199(sch)	204
	233(sch)	232(sch)	233(sch)	232(sch)	241

(st – stark, m – mittel, sch – schwach, s – sehr)

In Abbildung 68 sind die Pulverdiffraktogramme der Probe VS 20 ($4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$) und der deintercalierte Probe VS 20_{deint} ($4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$) dargestellt.

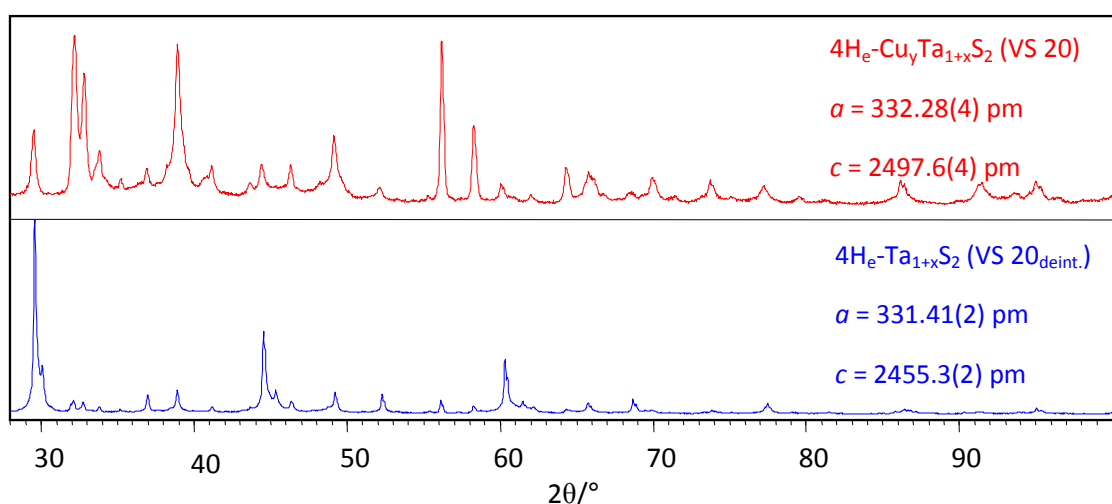


Abbildung 68: Pulverdiffraktogramm von $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20_{deint})

Abbildung 69 zeigt die FIR-Spektren der Proben VS 20 und VS 20_{deint}.

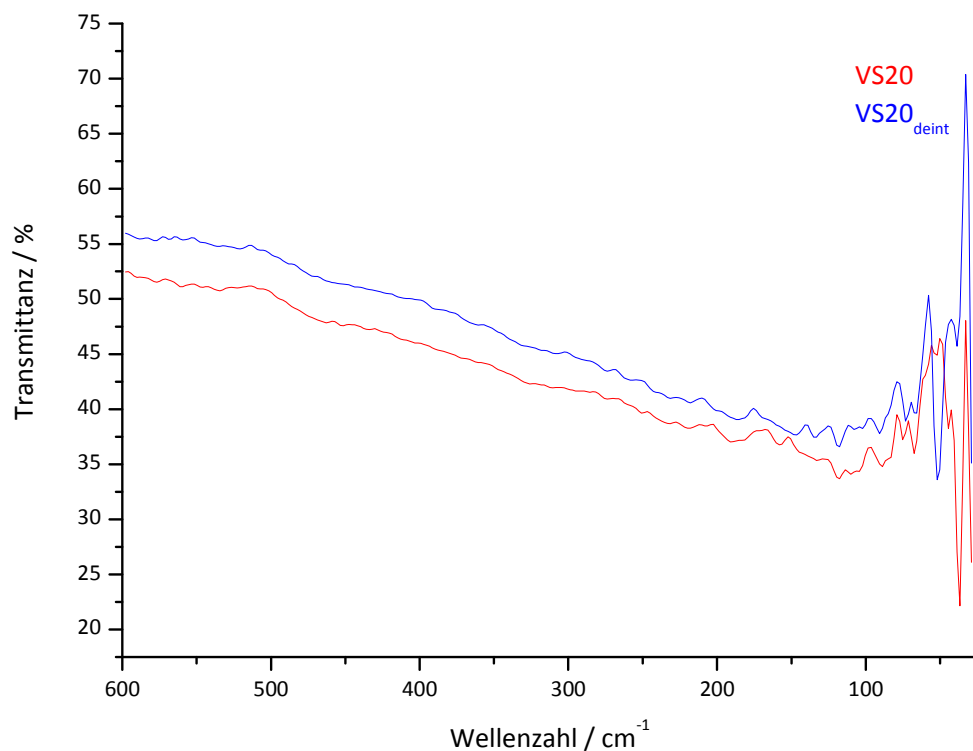


Abbildung 69: FIR-Spektrum von $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20) und $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (VS 20_{deint})

In den Proben VS 4, VS 23, VS 20 und VS 35 tritt ein sehr starkes Signal bei $\sim 36\text{ cm}^{-1}$ auf; welches der Schwingung $\nu(\text{Cu} - \text{S})$ zugeordnet ist. Nach der vollständigen Deintercalation von Kupfer sollte keine Schwingung von $\nu(\text{Cu} - \text{S})$ mehr zu sehen sein, was in den entsprechenden Experimenten nach dem Deintercalationsexperiment bestätigt werden konnte: es konnte kein entsprechendes Signal beobachtet werden. Die IR-Spektren der deintercalierten Verbindungen zeigen Verstärkung des Signals bei $\sim 43\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

4.5.5 Temperexperimente

Die in der Kapitel 4.5 beschriebene $4\text{H}_e - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase wurde durch Deintercalation aus $4\text{H}_e - \text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase hergestellt. Bei Temperexperimenten stellte sich raus, dass diese Phase auch durch Tempern von $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase zugänglich ist. In der Bachelorarbeit von M. Sachs [97] wurde über der $4\text{H}_f - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase berichtet; diese Strukturmodell ist da detailliert beschrieben und analysiert worden.

Das Strukturmodell der hier untersuchten Phase $4\text{H}_e - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ wurde in der Diplomarbeit von W. Yan [85] erwähnt und als „ $4\text{H}_a - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ “ bezeichnet. Die Phase konnte dort nur durch Tempern der Phase $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ erhalten werden (dabei bildete sich auch Ta_2O_5 , das die Analyse erschwerte).

In der Arbeit von K. Bohnen wurde berichtet, dass die Phase $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ sich bei 1273 K in die $2\text{T} - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ und bei 1573 K in die $3\text{R} - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase umwandelt. Yan berichtet die Umwandlung von $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ bei 1473 K in die $4\text{H}_e - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase; bei 1573 K bildete sich neben der $4\text{H}_e - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ $3\text{R} - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase.

In dieser Arbeit wurden an der Phase $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Temperexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt ($T = 1273 \text{ K}, 1373 \text{ K}, 1473 \text{ K}, 1573 \text{ K}$). Jeder Schritt der thermischen Nachhandlung wurde mittels RPD untersucht. Die nachgetemperte Probe von $4\text{H}_c - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ enthielt Spuren von $6\text{H} - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$, deswegen wurde auch Umwandlung von diese Phase betrachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Angegeben sind die Reaktionsbedingungen, Gitterparameter und röntgenographischen Gewichtsanteile der durch Tempern erhaltenen $4\text{H}_e - \text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phasen.

Tabelle 30: Beim Tempern von $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ gebildete Phasen und ihre Gitterparameter

Phase	Temperatur / K	1273	1373	1473	1573
	Zeit / h	24	24	12	24
$4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$	<i>Gew. Anteil / %</i>	59.9(2)	83.72(7)	80.2(2)	72.5(1)
	<i>a / pm</i>	331.74(2)	331.85(2)	331.85(2)	331.95(2)
	<i>c / pm</i>	2403.4(6)	2408.3(3)	2403.8(3)	2401.8(3)
$4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ (Ausgangsphase)	<i>Gew. Anteil / %</i>	29.1(2)	8.4(9)	14.71(4)	7.7(7)
	<i>a / pm</i>	331.76(4)	326.19(7)	332.09(9)	331.9(1)
	<i>c / pm</i>	2410.6(3)	2455.3(9)	2406.1(2)	2400.7(2)
$6H\text{-Ta}_{1+x}S_2$	<i>Gew. Anteil / %</i>	11(1) (6H)	7.8(6) (3R)	5.1(6) (3R)	19.8(8) (3R)
	<i>a / pm</i>	331.7(1)	331.7(1)	331.79(7)	331.99(3)
$3R\text{-Ta}_{1+x}S_2$	<i>c / pm</i>	3605.6(4)	1806.5(1)	1801.9(1)	1799.4(3)

Die thermische Nachhandlung der Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ lässt sich durch Rietveld-Verfeinerung der RPD folgen. Dabei wurden die 01/- Reflexe beobachtet, die sich bei dieser Strukturumwandlung sichtbar unterscheiden. Außerdem konnte man durch Verfeinerung zunehmenden Mengenanteil der Phase $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$ (bei 1573 K der $3R\text{-Ta}_{1+x}S_2$ Phase), bzw. abnehmende Gewichtanteil der $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ Phase bei unterschiedlicher Temperatur beobachten. Die Verfeinerung wurde auf eine Anpassung von Skalenfaktor, Gitter- und Profilparameter und Vorzugsorientierung reduziert. Das Edukt wurde bei 1373 K in die Phase $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$ umgewandelt; welche bis 1573 K stabil bleibt. Nach Behandlung bei 1573 K konnte man Bildung der Phase $3R\text{-Ta}_{1+x}S_2$ beobachten (Abbildung 70; mit den Pfeilen sind die Reflexe 1 0 1, 0 1 2, 1 0 4 und 0 1 5 gezeichnet, die auf die Bildung der 3R- Phase hindeuten).

An einem Pulverpressling der Probe $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ wurde eine DTA-Analyse bis 1673 K durchgeführt. Auf der Messkurve ist keine Umwandlung von Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}S_2$ in $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$ als auch der Phase $4H_e\text{-Ta}_{1+x}S_2$ in die $3R\text{-Ta}_{1+x}S_2$ sichtbar. Dies verwundert nicht, da im DTA-Experiment nur schnelle Umwandlungen sichtbar sind.

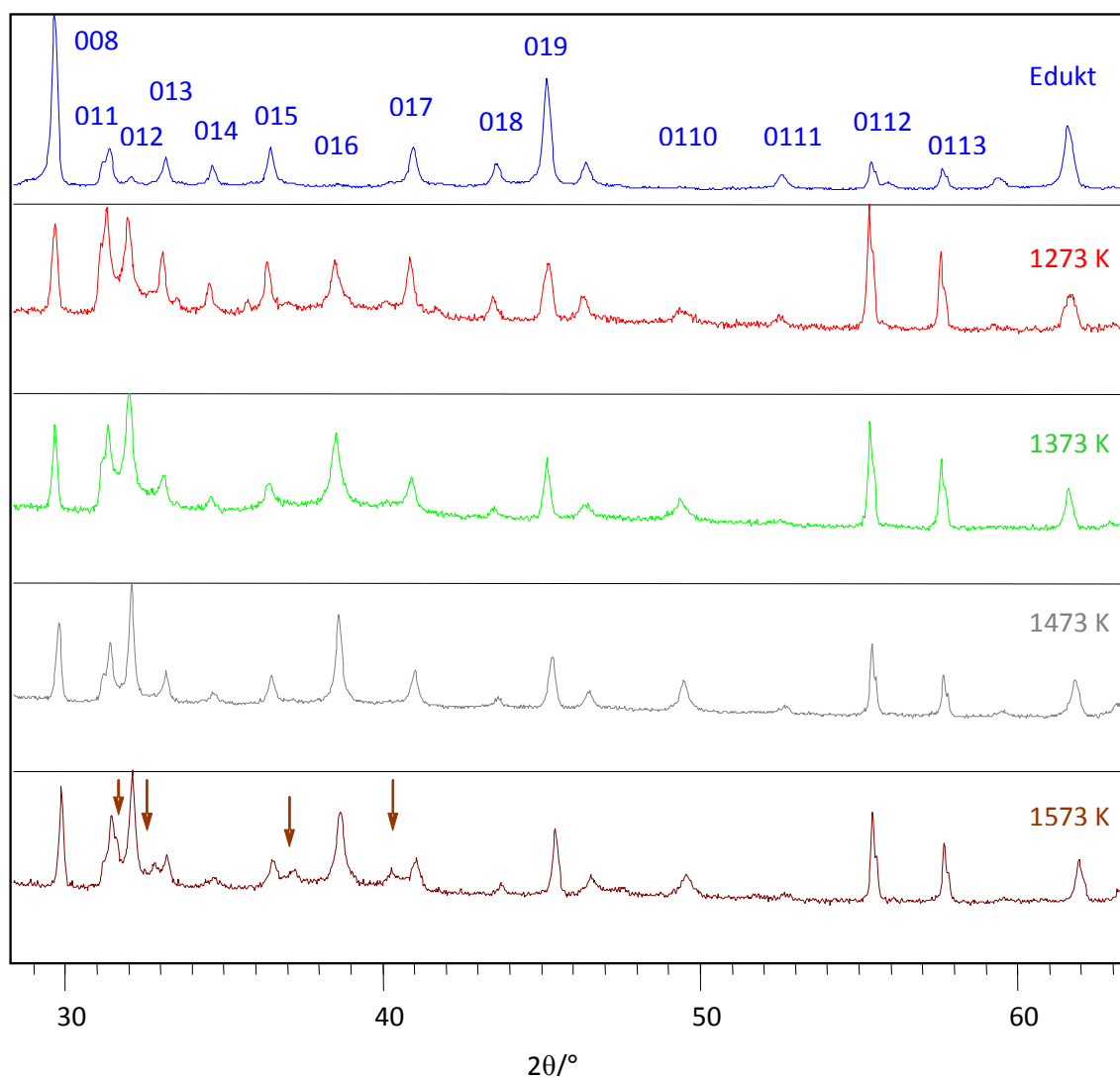


Abbildung 70: Phasenumwandlung von $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ Phase während des Temperns

4.5.6 Diskussion

Durch Deintercalation der Phase $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ sind zwei polytype reduzierte Tantan-disulfide vom Typ $4H_c\text{-}$ und $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ zugänglich.

Der Polytyp $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ zeigt die Stapelabfolge AbA BcB AcA CbC. Der Gitterparameter c des deintercalierten Produkts ist im Vergleich zur Ausgangsphase um 105 pm kontrahiert.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen, die Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ durch Deintercalation der Phase $4H_c\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ herzustellen. Die Anordnung der TaS_2 -Schichten ist in beiden Verbindungen identisch, die Diffraktogramme der ternären und binären Verbindung erscheinen damit sehr ähnlich. Die Bildung der Phase $4H_c\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist jedoch deutlich an der Auslöschung der Reflexe 0 1 10 und 0 0 16 zu sehen. Die Stapelab-

folge der Struktur von $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ist $\text{CaC}\square\text{AcA}[c]\text{BaB}\square\text{AbA}[b]$. Der Gitterparameter c kontrahiert nach der Deintercalation im Vergleich zur Ausgangsphase um 93 pm.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung der Phase $4\text{H}_e\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ sind in der Kapitel 4.5.5 zusammengefasst.

4.6 Deintercalation der Phase 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂: die Phase 6R-Ta_{1+x}S₂

4.6.1 Darstellung

Die Phase 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ wurde für Deintercalationsexperimente verwendet. Die oxidative Deintercalation wurde in Gegenwart von Iod (dreifacher Überschuss im Bezug zu n_{Cu}) in Acetonitril unter Rückfluss innerhalb von 3 bis 5 Tagen realisiert. Die Deintercalationssprodukte wurden mit Acetonitril gewaschen, an der Luft getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

4.6.2 Analyse des Deintercalationsprozesses und der Deintercalationsprodukte

Als Produkt der Deintercalation von 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ wurde die Produktphase 3R-Ta_{1+x}S₂ erwartet. In Abbildung 71 lässt sich der Verlauf der Deintercalation folgen. Das Pulverdiffraktogramm des Produkts unterscheidet sich deutlich von dem des Edukts.

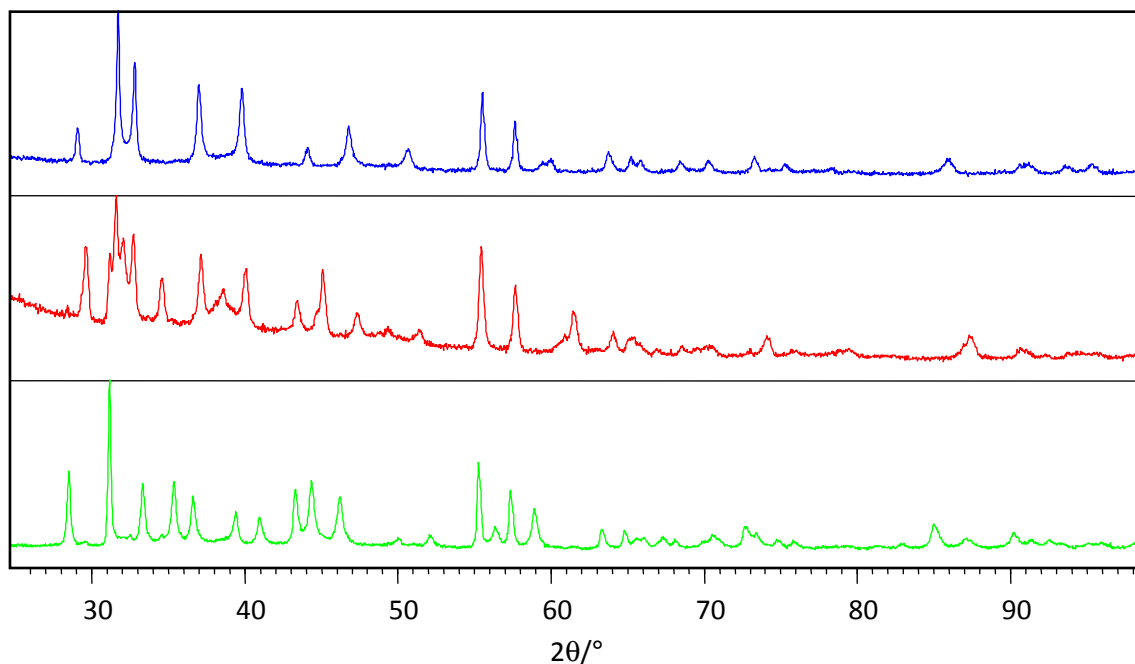


Abbildung 71: Verlauf der Deintercalation von von 3R – Cu_yTa_{1+x}S₂ (blau) und Formation der Phase 6R – Ta_{1+x}S₂ (grün)

Die Messdaten und Parametern der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 31 zu sehen.

Tabelle 31: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von 6R-Ta_{1.08(1)}S₂ (VS 55_{deint})

Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung	Ta _{1.08(1)} S ₂ (VS 55 _{deint})
Molare Masse M [g · mol ⁻¹]	257.2(8)
Raumgruppe (Nr.)	$\bar{R}3m$
Gitterparameter [pm]	$a = 332.1(9)$ $c = 3761.2(3)$
Volumen V [10 ⁶ pm ³]	359.4(5)
Dichte $\rho_{\text{rö}}$ [g · cm ⁻³]	7.20
Anzahl der Formeleinheiten Z	6
Strahlung	Cu K α
Messbereich, Schrittweite / 2 θ [°]	10 - 120, 0.013
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Legendre Polynome	10
Koeffizienten der Halbwertsbreite	$U = 7.25(2)$
	$V = 0.0$
	$W = 10.86(9)$
Profilskala	$L_x = 12.12(2)$
	0.2092(6)
	0.0221
GOF	0.0221
R _p	0.0556
R _(obs)	0.0681
wR _p	0.0796
Restelektronendichte min./max. [e/Å ³]	-4.78
	6.87 (106 pm zu Ta1)

Das Modell für das Deintercalationsprodukt wurde aus Pulverdaten ermittelt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt Ähnlichkeit mit dem bekanntem Strukturmodell von $6R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ [30]. Ausgehend hiervon wurden die Cu-Lagen entfernt und die Lageparameter der Ta- und S-Atome verfeinert (Tabelle 32). Die Besetzungs- und Auslenkungsparameter lassen sich unabhängig voneinander verfeinern.

Die grafische Darstellung der Rietveld-Anpassung von berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 72 zu sehen.

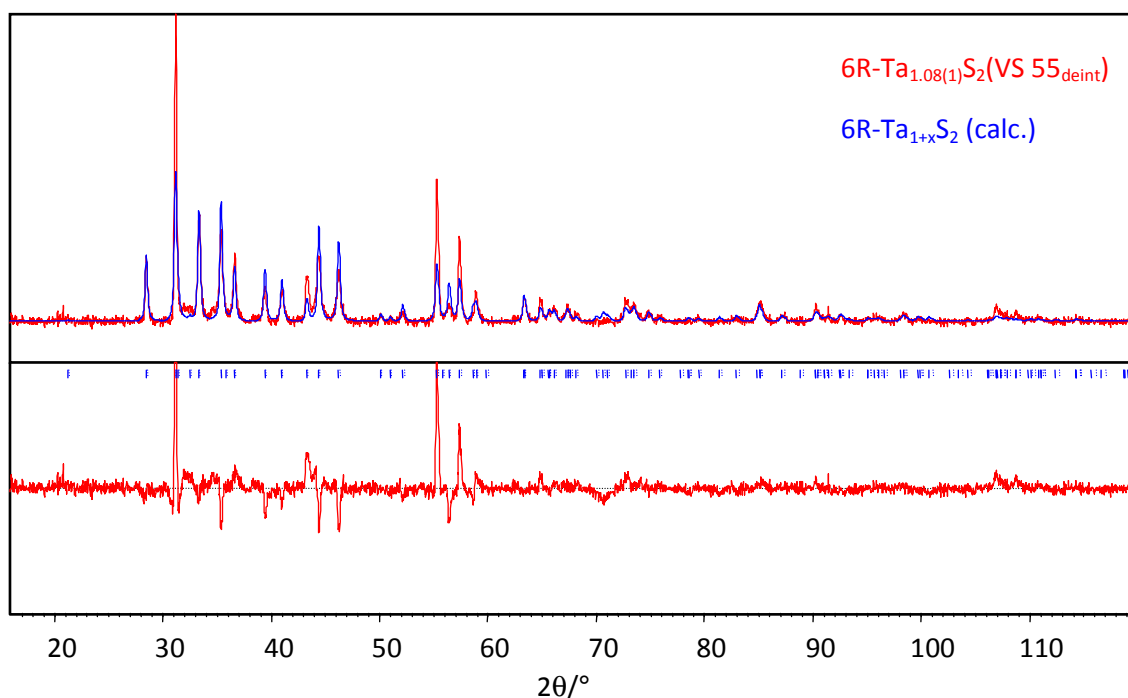


Abbildung 72: Pulverdiffraktogramm von $6R\text{-Ta}_{1.08(1)}\text{S}_2$ (VS 55_{deint}); (gemessen- rot, berechnet – blau, Differenzdiffraktogramm-unten (rot))

In Tabelle 32 finden sich Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $6R\text{-Ta}_{1.08(1)}\text{S}_2$.

**Tabelle 32: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren
von 6R-Ta_{1.08(1)}S₂**

Atom	Lage	z	B _{iso} / Å ²	f
Ta1	6c	0.0805(1)	0.0400(7)	1
Ta2	3a	0	0.0551(5)	0.16(3)
S1	6c	0.2114(6)	0.0628(2)	1
S2	6c	0.2965(6)	0.0657(6)	1

1) Punktsymmetrie: 3a: $\bar{3}m, 0\ 0\ 0$, 6c: $3m, 0\ 0\ z$

4.6.3 Strukturbeschreibung

In 6R-Ta_{1.08(1)}S₂ zeigen die trigonal prismatisch S-kordinierten Ta-Atome der TaS₂-Doppelschichten Ta-S-Abstände von $d(\text{Ta1-S1})_{\text{tp}} = 246.9(6)$ pm, $d(\text{Ta1-S2})_{\text{tp}} = 252.7(1)$ pm).

Zusätzliche Ta-Atome befinden sich in jedem zweiten Zwischenschichtbereich. Diese Ta-Atome sind trigonal antiprismatisch S-kordiniert. Die TaS₆-Antiprismen im Zwischenschichtbereich sind mit der TaS₆-Prismen benachbarter TaS₂-Doppelschichten flächenverknüpft. Wenn man die Lage der zusätzlichen Ta-Atomen miteinander betrachtet wurden, liegen die immer um 1/3 (*a*-Richtung) in der übernächste Zwischenschichtbereich verschoben. Das trigonal antiprismatische Ta-Atom befindet sich im Zentrum des Antiprismas mit einem Ta-S-Abstand von $d(\text{Ta2-S2})_{\text{tap}} = 236.4(5)$ pm und mag daher in diesem Fall als oktaedrisch koordiniert bezeichnet werden.

Die S-S Abstände in den trigonalen Prismen sind mit $d(\text{S1-S2}) = 320.1(1)$ pm im Vergleich zu Phase 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ (354.0(3) pm) deutlich kürzer. Ein vergleichbarer Abstand wurden von Jellinek in der Phase 6R-TaS₂ beobachtet (298.74 pm) [10]. Alle interatomaren Abstände sind in Tabelle 33 aufgelistet.

Tabelle 33: Charakteristische Abstände [pm] in in 3R-Cu_yTa_{1+x}S₂ und 6R-Ta_{1+x}S₂

d _(VS 55) (3R)				d _{(VS 55)deint} (6R)			
Ta1	S1	3x	257.5(7)	Ta1	S1	3x	246.9(6)
	S2	3x	264.2(8)		S2	3x	252.7(1)
	Cu	1x	232.3(1)	Ta1	6x		332.1(9)
	Ta2	1x	299.4(2)		1x		302.8(3)
	Ta2	3x	367.4(2)				
Ta2	S1	3x	230.1(3)	Ta2	S2	6x	236.4(5)
	S2	3x	232.3(9)				
	Cu	3x	208.1(1)				
Cu	S1	1x	208.5(9)	S1	S2	1x (tp)	320.1(1)
	S2	3x	198.1(1)				
	Cu	6x	331.8(8)				
S1	S2	1 x (tp)	354.0(3)	S2	S2	3x (tap)	336.5(8)
	S2	3 x (tap)	322.1(2)				
	S2	3 x (tpyr)	322.1(2)				

Generelle Aussagen über mögliche Stapelabfolgen und Symmetrie bei MX₂-Schichtstrukturen mit trigonal prismatischer Koordination finden sich in der Diplomarbeit von G. Kreiner [12]. Die bei 6R-Ta_{1+x}S₂ beobachtete Stapelabfolge mit der Symmetrie der Schwefelabfolge und die höchst mögliche Raumgruppe $R\bar{3}m$.

Ein Vergleich der Struktur der ternären Ausgangsverbindung 3R und des binären Deintercalationsprodukts 6R findet sich in Abbildung 73.

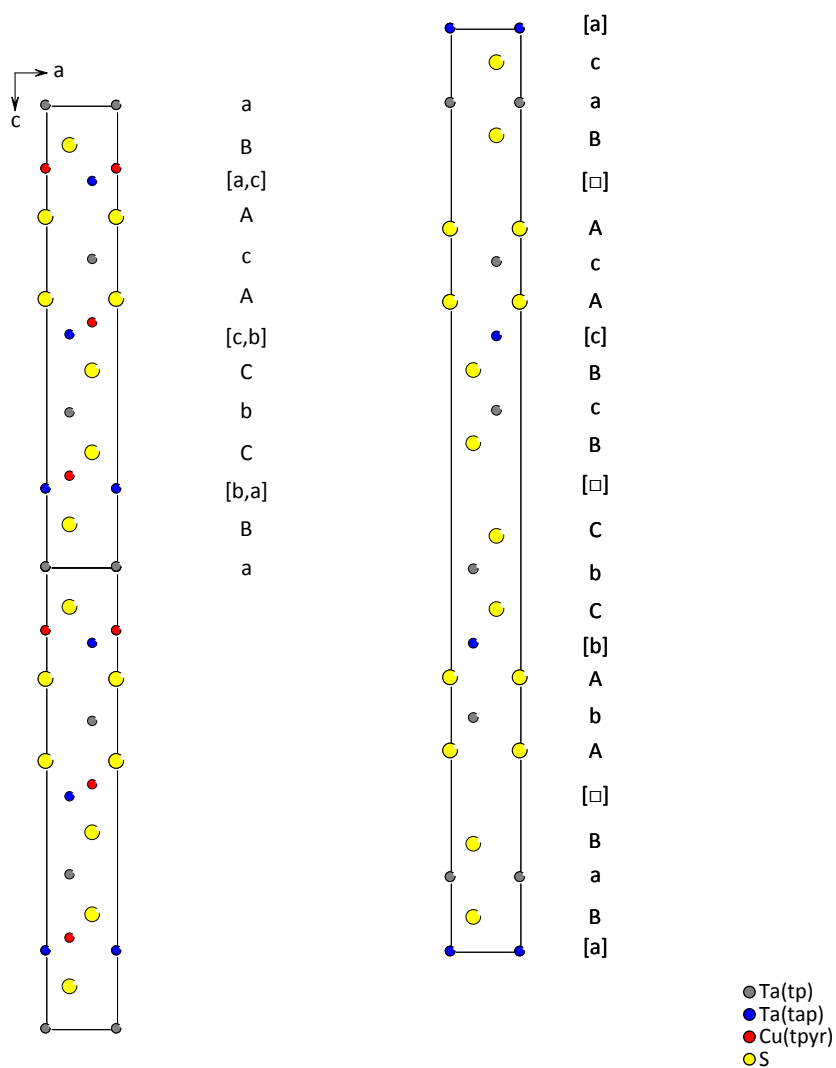


Abbildung 73: Struktur von $3R\text{-Cu}_x\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (links) und nach der Deintercalation entstandene $6R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (rechts), Projektion aus der $[010]$ Richtung

4.6.4 Diskussion

Die Analyse zeigt, dass der Prozess der Phasenumwandlung komplizierter ist. Die Deintercalationsprodukte gehören zu den $6R$ -Polytypen.

Bei schichtartig aufgebauten Stoffen ist bekannt, dass die Umwandlungen nicht nur unter Einfluss von nachtermischer Behandlung oder Hochdruck passieren kann, sondern auch bei der Deintercalation von Gastionen aus der Grundstruktur. Die einzelnen TaS_2 -Schichten bieten genügend Platz für zusätzliche Gastatome oder auch Moleküle im Zwischenschichtbereich. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten, reduzierten Tantal-sulfide befinden sich dort entweder zusätzliche Ta- oder Cu-Atome. Diese Positionen

sind statistisch besetzt. Es wäre prinzipiell möglich, die statistische Besetzung von sowohl Oktaeder als auch Tetraeder-Lücken, sowohl Ta- als auch Cu-Atomen, in der gleichen Zwischenschicht zu beobachten. Die Deintercalation mit Iod in Acetonitril unter Rückfluss betrifft nur die Kupferatome. Die zusätzlichen Tantalatome bleiben auch nach der Deintercalation als Gastelement in den Zwischenschichten anwesend. Die TaS_2 -Schichten werden teilweise gegeneinander verschoben. Diese Phänomäne führen zur Phasenumwandlung unter Ausbildung neuer Polytypen. Um die Umwandlung im klassischen Sinne der Definition topotaktisch [105] nennen zu können, muss die Schichtordnung (Schichtabfolge) vor und nach der Deintercalation enthalten bleiben. Abbildung 74 zeigt den Unterschied zwischen Ausgangs – und Produktphase.

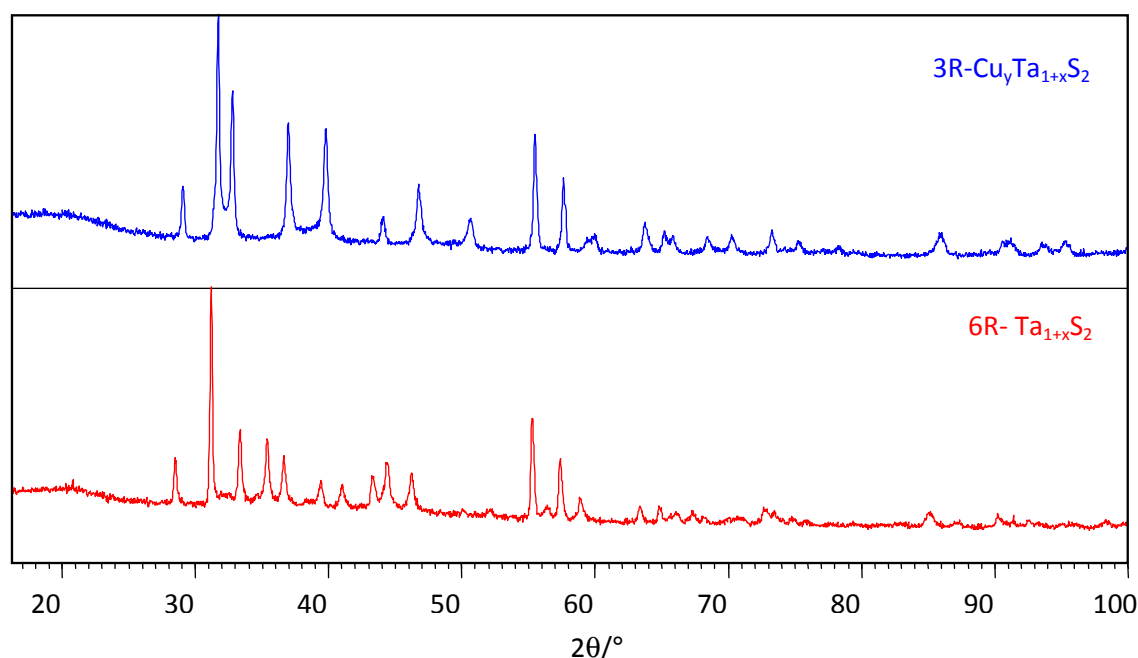


Abbildung 74: Pulverdiffraktogramm von $3R\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (oben; vor der Deintercalation) und $6R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (unten; nach der Deintercalation)

Zusammenfassung

Der theoretische Teil dieser Arbeit liefert eine aktuelle Übersicht über die bekannten Polytype der reduzierten Tantal-Sulfide vom Typ $Ta_{1+x}S_2$ und Kupfer-Tantal-Sulfide vom Typ $Cu_yTa_{1+x}S_2$ und deren Existenzbereich. Im weiteren folgt eine Übersicht über präparative Methoden und Deintercalationsreaktionen. Detailliert werden hier auch die Eigenschaften der Schichtartigen Übergangsmetalldichalkogenide wie z. B. Stufenbildung und das Prinzip der Wirt-Gast-Struktur diskutiert.

Der experimentelle Teil gliedert sich in zwei Themengebiete - die Kapitel über ternäre und binäre Phasen. Die Gliederung der Unterkapitel erfolgt nach aufsteigender struktureller Komplexität der Phasen.

Bei dem Polytyp $3R-Cu_yTa_{1+x}S_2$ handelt sich um eine bisher unbekannte Phase. Sie konnte reproduzierbar direkt aus den Elementen in Gegenwart von Iod bei 1223/1333 K hergestellt werden. Die Phase $3R-Cu_{0.11-0.15}Ta_{1.05}S_2$ wurde strukturell mittels RPD charakterisiert und besitzt ein sehr schmales Homogenitätsgebiet. Die Zusammensetzung, Morphologie und Eigenschaften wurden mit EDX, REM, TEM, LF untersucht. Sie konkurriert mit den Phasen $2H-Cu_yTaS_2$ (MoS_2 -Typ), $3R-Ta_{1+x}S_2$, $6H-Cu_yTa_{1+x}S_2$ und $6R-Cu_yTa_{1+x}S_2$ und ergänzt die Gruppe der bislang bekannten Phasen ternärer, reduzierter Kupfertantaldichalkogenide.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen, die Phase $4H_e-Cu_{0.23(6)}Ta_{1.09(1)}S_2$ mit großer Reinheit zu synthetisieren. Es gelang, einen geeigneten Kristall zu züchten und das durch K. Bohnen präsentierte Strukturmodell mittels Einkristallstrukturanalyse zu verifizieren. Der Cu-Gehalt der so realisierten Verbindung $Cu_{0.26(4)}Ta_{1.086(5)}S_2$ dieses bereits bekannten $4H_e$ -Polytyps des in dieser Arbeit realisierten Einkristalls ist jedoch deutlich höher als der bislang publizierter Verbindung dieses Typs, was sich u.a. am längsten bisher bei $4H_e-Cu_yTa_{1+x}S_2$ beobachteten Gitterparameter $c = 2526.0(7)$ pm bemerkbar macht. Mittels μ -RFA ist es gelungen die genauere Zusammensetzung der Phase $4H$ zu bestimmen. Die hohe Auflösung der μ -RFA gegenüber konventionellen RFA-Methoden stellt insofern eine analytische Möglichkeit der Kontrolle der abgewogener und realer Zusammensetzung der Phasen dar.

Es gelang im Rahmen der Arbeit, aus mikrokristallinen Proben des Polytyps $4H_e-Cu_yTa_{1+x}S_2$ Kristalle zu züchten, welche über die Einkristallstrukturanalyse erfolgreich als Phase $9R-Cu_yTa_{1+x}S_2$ identifiziert werden konnten. Die Kristalle mit der röntgenografischen Zusammensetzung $Cu_{0.246(8)}Ta_{1.045(4)}S_2$ (VS 4) und $Cu_{0.251(1)}Ta_{1.043(1)}S_2$

(VS 80c) kristallisieren in bislang unbekannten 9R-Polytyp mit einem ungewöhnlich großen Gitterparameter $c = 5705.0(4)$ pm. Gegenüber der bislang bekannten Phase $\text{Cu}_{0.16(2)}\text{Ta}_{1.044(3)}\text{S}_2$ mit $c = 5513.1$ pm, deutlich dilatiert und weist die größte bisher beobachtete Elementarzelle bei reduzierten Kupfertantaldisulfiden auf.

Alle dargestellten ternären Kupfertantalsulfide, die in Form mikrokristalliner Pulverprodukte vorlagen, wurden als Prekursoren für weiterführende Deintercalationsexperimente verwendet.

Bei Deintercalationsexperimenten an der Phase $4\text{H}_\text{c}\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ konnte die Bildung zweier unterschiedlicher Polytype $4\text{H}_\text{c}\text{-}$ und $4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ beobachtet werden. Die Struktur des Polytyps $4\text{H}_\text{c}\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ konnte verifiziert werden. Der bekannte Polytyp $4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (in der Diplomarbeit von W. Yan postuliert als „ $4\text{H}_\text{a}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ “) konnte im Rahmen dieser Arbeit ($4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})) erstmals über eine Deintercalation der Phase $4\text{H}_\text{c}\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ im elektrischen Widerstandsofen bei 573 K hergestellt werden. Diese Struktur wurde laut Yan bislang lediglich durch thermische Nachbehandlung aus dem Polytyp $4\text{H}_\text{c}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ synthetisiert. Von Verbindungen dieses Polytyps wurden IR-Spektren im fernen Infrarotbereich (FIR) aufgenommen. Die IR-Spektroskopie stellt dabei eine einfache Methode dar, die An- bzw. Abwesenheit restlicher Cu-Atomen in den deintercalierten Polytypen qualitativ zu überprüfen.

Deintercalationsexperimente an Pulverproben des bislang unbekannten ternären Polytyps 3R mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.11(7)}\text{Ta}_{1.05(2)}\text{S}_2$ lieferten unerwartete Ergebnisse. Die Deintercalation der Cu-Atome aus der Struktur verursachte eine Verdoppelung der Elementarzelle in c -Richtung und führte zur Bildung der Phase $6\text{R-Ta}_{1.08(1)}\text{S}_2$.

Summary

The theoretical part of this thesis reviews the known polytypes occurring for reduced tantalum sulfides of type $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ and copper tantalum sulfides of type $\text{Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ and their respective stability ranges. This is followed by an overview of preparative methods and reactions for successful deintercalation. A detailed discussion about the various properties of layered transition metal dichalcogenides (TMDC), for example staging phenomena or the principles of host-guest structures, is included.

The experimental part is divided into two main topics - chapters on ternary and binary phases. The arrangement of the subsequent chapters matches the increasing structural complexity of the phases.

The phase $3\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ represents a novel polytype among the copper tantalum dichalcogenides. The phase $3\text{R-Cu}_{0.11-0.15}\text{Ta}_{1.05}\text{S}_2$ could be prepared directly from the elements in the presence of iodine at 1223 and 1333 K. It was structurally characterized by X-ray powder diffractometry and has a very narrow homogeneity range. The composition, morphology and some physical properties were investigated by EDX, SEM, TEM, and DC-conductivity measurements. Its homogeneity range has boundaries with the phases $2\text{H-Cu}_y\text{TaS}_2$ (MoS_2 -Typ), $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{S}_2$, $6\text{H-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ $6\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ and supplements the group of previously known phases of ternary reduced copper tantalum sulfides.

In this work we have succeeded for the first time in synthesizing the phase $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.23(6)}\text{Ta}_{1.09(1)}\text{S}_2$ in an almost phase-pure form. We furthermore succeeded to grow a suitable single crystal and to verify the structural model proposed by K. Bohnen using X-ray single crystal structure analysis. However, we find the Cu-composition of $4\text{H}_e\text{-Cu}_{0.26(4)}\text{Ta}_{1.086(5)}\text{S}_2$ to be significantly higher than the previously published results for compounds of this type, resulting in the longest so far observed lattice parameter $c = 2526.0(7)$ pm in $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$. Measurements using high resolution μ -RFA were done in order to successfully verify the composition of the 4H -phase. The increased resolution of the μ -RFA over the conventional RFA is thus an analytical option to verify the actual composition of the resulting Cu-Ta-S-phases.

Furthermore we succeeded in the growth of single crystals of $9\text{R-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ from microcrystalline samples of the phase $4\text{H}_e\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$. The crystals with the composition $\text{Cu}_{0.246(8)}\text{Ta}_{1.045(4)}\text{S}_2$ (VS 4) and $\text{Cu}_{0.251(1)}\text{Ta}_{1.043(1)}\text{S}_2$ (VS 80c) crystallize in a previously unknown 9R -polytype with an unusually large lattice parameter of

$c = 5705.0$ (4) pm. Compared to the previously known phase $\text{Cu}_{0.16(2)}\text{Ta}_{1.044(3)}\text{S}_2$ with a lattice parameter of $c = 5513.1$ pm, the novel phase is significantly dilated and thereby exhibits the largest observed unit cell of reduced copper-tantalum sulfides up to date.

All of the microcrystalline ternary copper-tantalum sulfides produced during this work were used as precursors for further deintercalation reactions.

Deintercalation experiments with the phase $4\text{H}_\text{c}\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ lead to the formation of two different polytypes $4\text{H}_\text{c}\text{-}$ and $4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$. The structure of the known polytype $4\text{H}_\text{c}\text{-Ta}_{1.11(5)}\text{S}_2$ (published by K. Bohnen for the first time) could be verified. In this work the well-known polytype $4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ (mentioned in the diploma thesis of W. Yan as „ $4\text{H}_\text{a}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ “) could be prepared from samples of $4\text{H}_\text{c}\text{-Cu}_y\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$ for the first time by using deintercalation in electrical resistance-standing furnace at 573 K ($4\text{H}_\text{e}\text{-Ta}_{1.09(5)}\text{S}_2$ (VS 5_{deint})). For this compound W. Yan proposed a synthesis by thermal treatment of the polytype $4\text{H}_\text{c}\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$, instead. IR-spectra from compounds of this polytype were recorded in the far infrared (FIR) region of the spectrum, representing a simple way to check for the presence or absence of residual Cu atoms in the deintercalation products.

Deintercalation experiments with microcrystalline samples of the previously unknown ternary polytype 3R with $\text{Cu}_{0.11(7)}\text{Ta}_{1.05(2)}\text{S}_2$ showed unexpected results. The deintercalation of Cu atoms from the structure formally caused a doubling of the unit cell (in c -direction) and led to the formation of the phase $6\text{R-Ta}_{1.08(1)}\text{S}_2$.

Literaturverzeichnis

- 1 Levy, F. *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*. (1976). Reidel, Dordrecht, NL.
- 2 Jaegermann, W. , Ohuchi, F. S., Parkinson, B. A.. (1988). *Surface and Interface Analysis*, 12, 5, 293 - 296.
- 3 Castro, A. H. (2001). *Phys. Rev. Lett.*, 86, 19, 4382-4385.
- 4 Lee, P., A. *Optical and Electrical Properties*. (1976). Reidel, Dordrecht, NL.
- 5 Keane, P., M., Lu, Y.-J., Ibers, J., A. (1991). *Acc. Chem. Res.*, 24, 8.
- 6 Revelli, J., F., Phillips, J. R., W., A. (1974). *J. Of Solid State Chemistry*, 9, 176-186.
- 7 Wilson, J., Yoffe, A. (1969). *Advances in Physics* 18, 73, 193-335.
- 8 Lerf, A. (2014). *Dalton Trans.*, 43, 10276-10291.
- 9 Hägg, G., Schönberg, N. (1954). *Arkiv. Kemi.*, 7, 371.
- 10 Jellinek, F. (1962). *J. Less-Common Metals*, 4, 9-15.
- 11 Ramsdell, R., S. (1947). *Am. Mineral.* 32, 64-82.
- 12 Kreiner, G. (1987). Diplomarbeit, Universität Dortmund.
- 13 Wilson, J., A., Yoffe, A., D. (1969). *Adv. Phys.* 18, 193.
- 14 Monceau, P., Ong, N.P., Portis, A.M., Meerschaut, A., Rouxel, J. (1976). *Phys. Rev. Lett.*, 37, 602.
- 15 Tremel, W., Finckh, W. (2004). *Chem. Unserer Zeit*, 38, 326 – 339.
- 16 Nozuyama, Y., Iida, S. (1984). *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 23, L319.
- 17 Lieth, R., M., A. (1977). *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*. Vol. I., Reidel, Boston.
- 18 Wagner, K., E., et. al. (2008). *Phys. Review* B78, 104520.
- 19 Tidman, J. P., et. al. (1974). *Philos. Mag.* 30, 1191.
- 20 Fang, L., et. al. (2005). *Phys. Rev. B* 72, 014534.
- 21 Fleming, R., M., Coleman, R. V. (1975). *Phys. Rev. Lett.* 34, 1502.
- 22 Gamble, F., R., et. al. (1970). *Science*. 168, 568.

-
- 23 Ali, S. I., Mondal, S., Prathapa, S. J., Van Smaalen, S., Zörb, S., Harbrecht, B. (2012). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638, (15), 2625–2631.
- 24 Hulliger, F. (1961). *Compte rendu de la réunion de la société Suisse de Physique*. 34, 379.
- 25 Sunshine, S., A., Ibers, J., A. (1987). *Acta Cryst. C*, 43, 1019.
- 26 Squattrito, P., J., Swepston, P., N., Ibers, J., A. (1987). *Inorg. Chem.*, 26, 1187.
- 27 Wada, H. (1991). *Jpn. Kokay Tokkyo Koho*, 3.
- 28 Bohnen, K. (1995). Dissertation, Universität Bonn.
- 29 Van Arkel, A., E., Crevecoeur, C. (1963). *J. Less-Common Met.*, 5, 177.
- 30 Harbrecht, B., Kreiner, G. (1989). *Z. Kristall.*, 572, 47.
- 31 Conroy, L., E., Pisharody, K., R. (1972). *J. Solid State Chem.*, 4, 345.
- 32 Meetsma, A., Wiegers, G., A., Haange, R., J., De Boer, J., L. (1990). *Acta Cryst. C*, 46, 1598.
- 33 Di Salvo, F., J., Bagley, B., G., Voorhoeve, J., M., Waszczak, J., V. (1973). *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1357-1362.
- 34 Bohnen, K. (1991). Diplomarbeit, Universität Bonn.
- 35 Schmidt, P., Binnewies, M., Glaum, R., Schmidt, M.: Chemical Vapor Transport Reactions—Methods, Materials, Modeling. <http://dx.doi.org/10.5772/55547> 19.08.2013.
- 36 H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*. (1962). Verlag Chemie, Weinheim
- 37 Binnewies, M. (1998). *Chemie in unserer Zeit*, 32, 1.
- 38 Gruehn, R., Schweizer, H. J. (1983). *Angew. Chem.*, 95, 8693.
- 39 Kabbes, G., Oppermann, H., Wolf, E. (1975). *ZAAC* 416, 65.
- 40 Rouxel, J. (1980). *Physica B+C*, 99, 3 - 11.
- 41 Lévy, F. A. (1976). Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures, D. Reidel publishing company.
- 42 Schöllhorn, R., Payer, A. (1985). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 24, 67-68.
- 43 Sinha, S., Murphy, D. W. (1986). *Solid State Ionics*, 20, 81-84.

-
- 44 James, A.C.W.P., Goodenough, J. B. (1988). *Solid State Ionics* 27, 37.
- 45 Schöllhorn, R.: (1980). *Angewandte Chemie International Edition in English*. 19, 12, 983-1003.
- 46 Schöllhorn, R., Sick, E., Weiss, A. (1973). *Zeitschrift für Naturforschung*, 28b, 168.
- 47 Gamble, F. R. , Osiecki, J. H., Cais, M., Pisharody, R., Di Salvo, F. J., Geballe, T. H. (1971). *Science*, 174, 4008, 493-497.
- 48 Gamble, F. R. , Osiecki, J. H., Di Salvo, F. J. (1971). *J. Chem. Phys.*, 55, 3525.
- 49 Keller, H.J. (1977). *Chemistry and Physics of One-Dimensional Materials*. Plenum Press, New York.
- 50 Rüdorff, W. (1940). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 45, 42.
- 51 Williams, G. R., Fogg, A. M., Sloan, J., Taviot-Gueho, C. & O'Hare, D. (2007). *Dalton Transactions*, 3499-3506.
- 52 Daumas, N., Hérold, A. (1969). *C. R. Acad. Sc. Paris Série C.*, 268, 373-375.
- 53 Jacobson, A. J., Nazar, L. F. (2006). *Intercalation Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.
- 54 Massa, W. (2007). *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner, Wiesbaden.
- 55 Allmann, R. (2003). *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer, Heidelberg.
- 56 Koninklijke Philips Electronics N.V., *X'Pert Plus Software. Version 1.0*. (1999).
- 57 Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. 2006. *Jana2006. The crystallographic computing system*.
- 58 Dušek, M., Petříček, V., Wunschel, M., Dinnebier, R.,E. & Van Smaalen, S. (2001). *J.Appl.Cryst.* 34,398-404.
- 59 Dušek, M.: Appendix: Refinement. *R-factors for powders*. Revised: 28 May 2014.
- 60 Universität Kiel, *Lehrstuhl I: Anorganische Festkörperchemie* [online], Prof. Dr. Wolfgang Bensch, <http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/methoden/einkrist.htm>. 9.8.2013
- 61 Stoe & Cie, *IPDS. Version 2.92*. (1999). Darmstadt, Germany.
- 62 Sheldrick, G. M. *SHELXL* (2008). *Acta Cryst. A*, 64, 112-122.
- 63 Stoe & Cie, *X-Area IPDS. Version 1.38*. (2006). Darmstadt, Germany.
- 64 Stoe & Cie, *X-RED 32. Version 1.31*. (2005). Darmstadt, Germany.

-
- 65 Sheldrick, G.M. *SHELXL97*. (1997). University of Göttingen, Germany.
- 66 Spek, A, L. *PLATON*. (1998). A multipurpose crystallographic Tool, Utrecht University, The Netherlands.
- 67 Blessing, B. (1995) *MULAB* - Blessing's method for absorption correction. *Acta Cryst. A*, 51, 33-38.
- 68 Farrugia, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838.
- 69 Brandenburg, K. *DIAMOND 3.1e*. (2000). *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany.
- 70 Fritz, P. (1994). *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- 71 Scilog, *Spektrum der Wissenschaft* [online]. <http://www.scilog.de/wblogs> 12.8.2013.
- 72 Muck, A. (2006). *Základy strukturní anorganické chemie*. Academia, Praha.
- 73 Darwin, C., G. (1914). *The theory of x-ray reflections (Part I and II)*. *Phil. Mag.*, 315-333, 675-690.
- 74 Taylor, G., I. (1934). *Plastic deformation of crystals*. *Proc. Roy. Soc. London, A* 145, 362-404.
- 75 Polanyi, M. (1934). *Lattice distortion which originates plastic flow*. *Z. Physik*, 89, 660-662.
- 76 Orowan, E. (1934). *Plasticity of crystals*. *Z. Physik*, 89, 634-659.
- 77 Burgers, J., M. (1939). *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, Proc. 42, 293-325.
- 78 Verma, A., R. (1951). *Nature.*, 167, 939.
- 79 Verma, A., R. (1951). *Phil. Mag.*, 42, 1005-1013.
- 80 Vand, V. (1951). *Phil. Mag.*, 42, 1384-1386.
- 81 Verma, A., R., Krishna, P. (1966). *Polymorphism and polytypism in crystals*. Wiley, USA.
- 82 Cammann, K. (2001). *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Berlin.
- 83 Universität Freiburg, *RUBY Chemie*, Vorlesungen [online]. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/FK_Chemie/dta2_c.png. 9.08.2013.
- 84 Näser, K., H., Peschel, G. (1972). *Physikalisch-chemische Meßmethoden*, VEB Leipzig.
- 85 Yan, W. (2010). Diplomarbeit, Universität Marburg.

-
- 86 Techniklexikon [online]. <http://www.techniklexikon.net> 10.08.2013.
- 87 Kössler, I. (1961). Akademische Verlagsgesellschaft Gees & Portig K.-G., Leipzig.
- 88 Gotoh, Y., Akimoto, J., Oosawa, Y. (1998). *J. of Alloys and Compounds*, 270, 115-118.
- 89 Harbrecht, B., Kreiner, G. (1987). *Z. Kristall.*, 168, 81.
- 90 Glazer, A.M., Stadnicka, K. (1989). *Acta Cryst.*, A45, 234-238.
- 91 Flack, H. D., (1983). *Acta Cryst.*, A39, 876-881.
- 92 Beck, J., Strähle, J. (1985). *Angew. Chem.*, 97, 5, 419.
- 93 Rajeev Gupta et al. (2002). *Inorg. Chem.*, Vol. 41, 20, 2002.
- 94 Chan, W., H., Peng, S., M., Che, Ch., M. (1998). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2867–2871.
- 95 Allen, F.H., Bellard, S., Brice, M. D., Cartwright, B. A., Doubleday, A., Higgs, H., Hummelink, T., Hummelink-Peters, B. G., Kennard, O., Motherwell, W. D. SJ., Rodgers, R. D., Watson, G. *Cambridge Structural Database System (CSDS)*, Cambridge, U.K., 1994, Version: November 2013.
- 96 Lemp, O. (2010). Bachelorarbeit, Universität Marburg.
- 97 Sachs, M. (2012). Bachelorarbeit, Universität Marburg.
- 98 Huisman, R., De Jonge, R., Haas, C., Jellinek, F. (1971). *Journal of solid state chem.*, 3, 55-66
- 99 Kadijk, F., Jellinek, F. (1971). *J. Less-Common Metals*, 23(4), 437-441.
- 100 Brown, B., E., Beerntsen, D., J. (1965). *Acta Cryst.*, 18, 31.
- 101 Huisman, R., Jellinek, F. (1969). *J. Less-Common Metals*, 17(1), 111-117.
- 102 Schmidt, K., H., Müller, A., Bouwma, J., Jellinek, F. (1972). *J. of Molecular Structure*, 11, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, NL.
- 103 Karecki, D. R. Clayman, B. P. (1979). *Phys. Rev.* 19, 12.
- 104 Kézsmárki, I. et. al. (2007). *Phys. Rev. B*, 76, 205114-1/5.
- 105 Schöllhorn, R. (1980). *Angew. Chem.*, 92, 1015.